

Министерство общего и профессионального образования
Российской Федерации
Уральский государственный университет
им.А. М. Горького

Х. М. Биккин

МЕТОД ОПЕРАТОРОВ
ПРОЕКТИРОВАНИЯ
В НЕРАВНОВЕСНОЙ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ
МЕХАНИКЕ

Учебное пособие

Екатеринбург 1998

УДК 531.19
Б 603

Печатается по решению
редакционно-издательского совета
Уральского государственного
университета им. А.М. Горького

Биккин Х.М. Метод операторов проектирования в неравновесной статистической механике: Учеб. пособие. Екатеринбург: УрГУ, 1998. 130с.

Учебное пособие содержит сравнительно простое изложение метода операторов проектирования в неравновесной статистической механике. Большое внимание уделяется обсуждению физического смысла процедуры проектирования динамических переменных на гидродинамические квазиинтегралы движения. Подробно рассматриваются применение метода операторов проектирования для вывода основного кинетического уравнения и возможность использования метода операторов проектирования для описания сильнонеравновесных систем.

Изложение сопровождается демонстрацией применения метода операторов проектирования для решения задач физической кинетики.

Р е ц е н з е н т ы: каф. теорет. физики УГТУ-УПИ;
д-р физ.-мат. наук, проф. **И.И. Ляпилин**

Оглавление

Предисловие	5
1 Описание равновесных и неравновесных динамических систем	7
1.1 Введение	7
1.2 Классические системы	8
1.3 Квантовые системы	18
1.4 Почему приходится вводить операторы проектирования?	24
2 Метод неравновесного статистического оператора	30
2.1 Введение	30
2.2 Неравновесный и квазиравновесный статистические операторы	31
2.3 Экстремальные свойства квазиравновесного распределения и термодинамика квазиравновесного ансамбля	35
2.4 Граничные условия и уравнение Лиувилля для НСО	43
2.5 Линейные релаксационные уравнения в методе НСО	47
2.6 Метод проекционных операторов Мори	54
2.7 Использование метода проекционных операторов Мори для вычисления электропроводности	62
2.8 Связь линейного варианта метода НСО и метода Мори	70
2.9 '	74
2.10 Определение неравновесных параметров в методе НСО	77

3	Отклик сильнонеравновесной системы на слабое измерительное поле	86
3.1	Введение	86
3.2	Постановка задачи. Граничное условие для НСО	87
3.3	Обобщенная восприимчивость неравновесной системы	93
3.4	Оператор проектирования для неравновесных систем. Магнитная восприимчивость	97
3.5	Электропроводность сильнонеравновесной системы	100
4	Основное кинетическое уравнение	106
4.1	Введение	106
4.2	Кинетическое уравнение Цванцига	108
4.3	Основное кинетическое уравнение для квазиравновесного распределения и проекционный оператор Робертсона	112
4.4	Использование основного кинетического уравнения для вычисления кинетических коэффициентов	117
	Заключение	126
	Список литературы	128

Предисловие

Предлагаемое учебное пособие предназначено студентам, изучающим курс физической кинетики. Написано оно в значительной мере по материалам лекций, которые автор читал на протяжении ряда лет на физическом факультете Уральского университета.

Следует сказать несколько слов о принципах отбора представленного читателям материала.

Физическая кинетика, или теория явлений переноса, представляет собой весьма обширную область физики, активно развивающуюся в настоящее время. В последнее десятилетие по этой тематике было издано большое число учебных и монографических работ, в которых излагаются различные аспекты кинетической теории. На первый взгляд кажется, что нет особой нужды в публикации еще одного руководства.

Однако при ближайшем рассмотрении оказывается, что большая часть имеющихся учебных пособий посвящена, если так можно выразиться, “азам” кинетической теории. Нисколько не преуменьшая пользу изучения основ кинетической теории (в лекционном курсе этим “азам” приходится уделять львиную долю времени), необходимо позаботиться и о том, чтобы студент, прослушавший курс теории явлений переноса, представлял, как эта теория развивается в настоящее время. К сожалению, как раз здесь ощущается острый дефицит учебной литературы.

По этой причине в настоящее учебное пособие включен материал, который можно объединить общей рубрикой - “новые методы неравновесной статистической механики”.

Конечно, было бы наивно думать, что в таком небольшом по объему издании удастся, хотя бы бегло, обсудить все современные достижения неравновесной статистической механики. Поэтому мы ограничились лишь одной, достаточно узкой темой, связанной с применением методики операторов проектирования в теории явлений переноса.

Но, даже таким образом ограничив представленный материал, мы не преследовали цели дать обзор опубликованных результатов, а стремились изложить достаточно подробно несколько близких по духу методик построения теории кинетических явлений. При отборе материала для учебного пособия, конечно, решающими были личный опыт автора и желание познакомить читателя с теми направлениями развития кинетической теории, которые сегодня кажутся наиболее перспективными.

В главе 1 обсуждается общая для всей кинетической теории проблема возникновения необратимого поведения в классических и квантовых системах и подчеркивается эффективность методики операторов проектирования при переходе к необратимой динамике.

Глава 2 посвящена методу неравновесного статистического оператора. Читатель найдет здесь также методику квантово-статистического построения термодинамики неравновесной системы, метод операторов проектирования Мори, а также некоторые примеры практического использования развиваемых методик.

В главе 3 развит метод линейной реакции сильнонеравновесной системы на внешнее механическое возмущение и на базе этой методики вычислена электропроводность горячих электронов. Насколько нам известно, в учебной литературе вопросы построения теории кинетических явлений сильнонеравновесных систем из первых принципов до сих пор не обсуждались, и представленная в главе 3 попытка такого обсуждения является первой.

Глава 4 содержит изложение методики операторов проектирования для построения уравнения движения квазиравновесного статистического оператора и описано применение этого уравнения для вычисления кинетических коэффициентов.

Обсуждаемые в учебном пособии вопросы являются чрезвычайно сложными, и не все они рассмотрены с необходимой степенью строгости. Чтобы не перегружать учебное пособие, зачастую решающим аргументом является физическая разумность, а не строгое математическое доказательство.

Несмотря на это, мы надеемся, что учебное пособие позволит студентам познакомиться с “кухней” современной теории явлений переноса и при желании даже принять непосредственное участие в развитии квантово-статистической теории кинетических явлений.

Глава 1

Описание равновесных и неравновесных динамических систем

1.1 Введение

Одной из основных задач физической теории является предсказание эволюции исследуемой системы в пространстве и во времени. Поскольку любая система состоит из частиц (классических или квантовых), кажется совершенно естественным описывать движение частиц, используя уравнения Ньютона или Шредингера. Этот подход, однако, сразу наталкивается на две проблемы. Одна из них кажется чисто технической. При рассмотрении любой макроскопической системы с числом частиц N порядка числа Авогадро придется отслеживать динамику $6N$ переменных в классической механике или решать систему N связанных уравнений Шредингера в квантовой механике. Ясно, что не только решить, но и записать необходимые уравнения не представляется возможным. Вторая проблема является более глубокой. По существу, это центральная проблема статистической механики необратимых явлений. Хорошо известно, что макроскопические системы можно описать в условиях равновесия небольшим числом макроскопических параметров – таких, как температура, давление, плотность, средняя дрейфовая скорость и т.п.

При описании неравновесных систем в рамках локально-равновесного подхода эволюцию системы удастся описать введением небольшого числа обобщенных термодинамических координат и термодинамических потоков, для которых можно выписать замкнутую систему уравнений движения. Наконец, на кинетической стадии эволюции описание неравновесной системы возможно на языке одночастичной функции распределения, которая удовлетворяет кинетическому уравнению Больцмана.

Эти примеры и весь опыт макроскопической физики убеждает нас в том, что сокращенное описание возможно. Тогда встает естественный вопрос: каким образом из уравнений динамики Ньютона или Шредингера получить сокращенное описание на языке макропараметров или одночастичной функции распределения? Какой должна быть система, чтобы для неё было возможно сокращенное описание?

В первой главе мы подробно обсудим, какие особенности устройства классических и квантовых систем приводят к возможности сокращенного описания. Мы покажем, что необратимость поведения присуща динамическим системам, подчиняющимся уравнениям Ньютона или Шредингера, и не привносится извне. Иначе говоря, нет никакой нужды привлекать идею необратимого поведения систем как некий дополнительный постулат физики. Наше рассмотрение будет в равной степени относиться как к классическим, так и к квантовым системам, но начать рассмотрение проще с классических систем, для которых весь анализ оказывается более наглядным.

Наконец, мы попытаемся убедить читателя в том, что метод операторов проектирования очень эффективен и естествен, когда речь идет о переходе от динамического описания системы к статистическому.

1.2 Классические системы

К сожалению, по сложившейся традиции в курсе классической механики, который изучается в университете, совершенно недостаточно внимания уделяется неинтегрируемым системам, представляющим для нас наибольший интерес. По этой причине придётся сделать небольшой экскурс в механику классических систем.

Как известно, система динамических уравнений Ньютона

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad i = 1, 2 \dots N, \quad (1.1)$$

называется полностью интегрируемой, если существует каноническое преобразование переменных q_i, p_i , в результате которого можно перейти от обобщенных координат q_i и обобщенных импульсов p_i к переменным J_i, α_i (действие–угол), в терминах которых система уравнений (1.1) записывается в виде [1]

$$\frac{\partial H}{\partial J_i} = \dot{\alpha}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} = 0, \quad i = 1, 2 \dots N. \quad (1.2)$$

В уравнениях (1.1) и (1.2) H – функция Гамильтона системы. Особая роль переменных действие–угол состоит в том, что в этих переменных функция Гамильтона зависит только от интегралов движения J_i и не зависит от углов α_i . Очевидно, что если такие переменные удастся найти, то система уравнений (1.2) легко интегрируется:

$$J_i = J_i(0), \quad \alpha_i = \alpha_i(0) + \omega_i t, \quad \omega_i = \frac{\partial H}{\partial J_i}, \quad i = 1, 2 \dots N. \quad (1.3)$$

По этой причине, с позиции теории канонических преобразований, основной задачей механики является отыскание подходящего канонического преобразования, приводящего систему к виду (1.2). Более того, наши интуитивные представления о поведении механических систем также относятся исключительно к интегрируемым системам.

Между тем число систем, которые являются интегрируемыми, чрезвычайно невелико. К ним, безусловно, относятся системы с одной степенью свободы и приводящиеся к ним (например, не взаимодействующие между собой частицы или совокупность гармонических осцилляторов, взаимодействующих между собой по гармоническому закону) несколько частных случаев систем с двумя и тремя степенями свободы. На этом перечень интегрируемых систем заканчивается. Все остальные системы не интегрируемы, и их поведение может сильно отличаться от привычных для нас интегрируемых систем. Детерминированность, возможность динамического описания, обратимость во времени – все это, строго говоря, относится только к интегрируемым системам.

Простейшей системой, которая позволит нам рассмотреть различия в поведении интегрируемых и неинтегрируемых систем, является совокупность двух гармонических осцилляторов, взаимодействующих между собой не по гармоническому закону. Эта система описывается гамильтонианом Эно–Эйлеса [2]:

$$H = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{m\omega_1^2 q_1^2}{2} + \frac{m\omega_2^2 q_2^2}{2} + V(q_1^2 q_2 - \frac{1}{3}q_2^3). \quad (1.4)$$

В выражении (1.4) p_1, q_1, ω_1 и p_2, q_2, ω_2 — импульс, координата и собственная частота колебаний первого и второго осцилляторов соответственно. Масса частиц предполагается одинаковой. Если параметр V в уравнении (1.4) равен нулю, то мы получаем интегрируемую систему уравнений движения, если же $V = 1$, система уравнений является неинтегрируемой в указанном выше смысле и её решение может быть получено лишь с использованием численных методов интегрирования системы дифференциальных уравнений.

Прежде чем переходить к непосредственному анализу динамики системы с гамильтонианом (1.4), напомним читателю некоторые важные результаты классической механики, относящиеся к гамильтоновым системам (см. [3]).

Будем задавать состояние механической системы в данный момент времени положением фазовой точки в фазовом пространстве $6N$ переменных $q_i, p_i, i = 1, 2, \dots, 3N$. В этом случае эволюция системы наглядно может быть представлена траекторией фазовой точки в фазовом пространстве. Рассмотрим некоторую малую область A фазового пространства. Уравнения динамики Ньютона (1.1) задают однопараметрическую группу преобразований фазового пространства G^t , переводящую фазовую точку $(\vec{q}(0), \vec{p}(0))$ в новое положение $(\vec{q}(t), \vec{p}(t))$. Это преобразование обычно называют фазовым потоком. В результате действия преобразования G^t фазовые точки, принадлежащие области A , в момент времени t переходят в некоторую область A^t , причем $G^t A = A^t$.

Согласно теореме Лиувилля [3], для консервативных систем фазовый поток сохраняет фазовый объем. Иначе говоря, объём области A равен объёму области A^t . На основании этой теоремы Пуанкаре сформулировал парадоксальное на первый взгляд утверждение.

Если фазовая точка системы находится в произвольно малой области фазового пространства U , то в процессе эволюции она сколько угодно раз вновь может оказаться в этой области U . Это утверждение, известное как теорема о возвратах Пуанкаре, по сути говорит, что любая система в ходе эволюции должна через какое-то время вновь вернуться в исходное состояние. Доказательство теоремы Пуанкаре может быть легко получено.

Рассмотрим образы фазовой области U через равные интервалы времени τ , то есть в моменты времени $t, t + \tau, t + 2\tau, \dots, t + n\tau$. Фазовый поток будет преобразовывать область U в момент времени $t + n\tau$ в область $G^{t+n\tau}U = U^n$. Поскольку объёмы областей $U^t, U^1, U^2, \dots, U^n$ согласно теореме Лиувилля равны между собой, то рано или поздно объёмы U^n и U^m перекроются, если фазовый объем системы не равен бесконечности. На рис. 1 схематически изображена эволюция фазовой области U и показано перекрытие этих областей в некоторый момент времени. Возникающие в процессе эволюции образы области U могут иметь различную форму, но сохраняют свой объём.

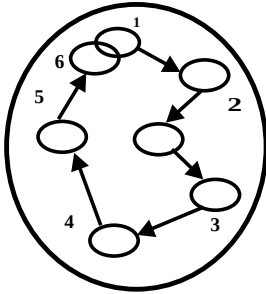


Рис.1. К доказательству теоремы о возвратах Пуанкаре

Несмотря на кажущееся противоречие теоремы Пуанкаре здравому смыслу, может существовать несколько различных объяснений парадокса о возврате механической системы в исходное состояние. Одно из возможных объяснений сводится просто к оценке времени возврата. Учитывая огромное число возможных состояний, которое порядка $6N!$, и конечную скорость изменения фазовых переменных, легко получить оценку, согласно которой время возврата системы значительно пре-

вышает время существования Галактики. Это объяснение было исторически первым, но, как мы увидим в дальнейшем, есть и другие причины того, что для наблюдаемых нами систем теорема Пуанкаре о возвратах не выполняется.

Вернемся теперь снова к вопросу о поведении интегрируемых и неинтегрируемых систем и рассмотрим его с позиций эволюции малой области фазового пространства системы. Можно выделить три типичных сценария эволюции фазовой точки (для простоты мы говорим не о малой окрестности точки в фазовом пространстве, а о самой точке).

В первом случае фазовая траектория является замкнутой линией и система совершает периодическое движение. Примером такой системы является совокупность двух невзаимодействующих гармонических осцилляторов с кратным отношением собственных частот колебаний ω_1 и ω_2 .

Её гамильтониан можно получить, если в выражении (1.4) считать $V = 0$, а отношение частот принять равным некоторому рациональному числу. На рис.2. изображена поверхность постоянной энергии этой системы, которая является тором в пространстве переменных p_1, q_1, q_2 , а фазовая траектория представляет собой замкнутую линию, навитую на тор. Для такой системы возможно динамическое описание. Статистическое описание вводить не целесообразно.

Рассмотрим теперь случай, когда отношение частот осцилляторов не сводится к рациональному числу (ω_1 и ω_2 не соизмеримы). В этом случае фазовая траектория является незамкнутой линией, которая полностью покрывает тор. Именно это обстоятельство позволяет ввести статистическое описание системы.

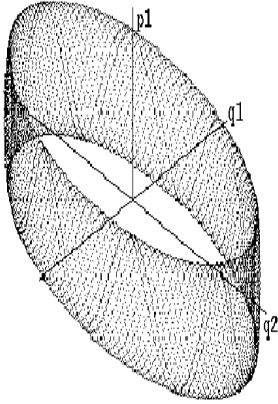


Рис.2. Поверхность постоянной энергии для системы двух осцилляторов

Определим функцию $\rho(p, q)$, задающую плотность вероятности обнаружить фазовую точку системы в бесконечно малом элементе объёма $dpdq$ в окрестности точки, положение которой в фазовом пространстве задается совокупностью величин p, q . Для этого в фазовом пространстве системы выделим элемент объёма dp, dq и будем отмечать долю времени τ , в течение которого фазовая точка находится внутри объёма $dpdq$. Для упрощения обозначений совокупность величин $p_i, q_i, i = 1, 2, \dots, N$ мы заменили буквами p и q соответственно. Очевидно, что предел отношения

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\tau}{t} = \rho(p, q) dpdq, \quad (1.5)$$

где t —время наблюдения за системой, задаёт вероятность обнаружить фазовую точку системы внутри объёма $dpdq$. Из определения плотности вероятности следует, что она нормирована на единицу:

$$\int_{\Omega} \rho(p, q) dpdq = 1. \quad (1.6)$$

В выражении (1.6) интегрирование ведется по изоэнергетической поверхности Ω $H(p, q) = \text{const}$. В дальнейшем введенную таким образом величину $\rho(p, q)$ будем называть статистическим оператором системы.

Если статистический оператор $\rho(p, q)$ уже известен, то среднее значение любой физической переменной $f(p, q)$ может быть найдено как математическое ожидание величины $f(p, q)$:

$$\langle f(p, q) \rangle = \int_{\Omega} f(p, q) \rho(p, q) dp dq, \quad (1.7)$$

где интегрирование ведется по доступной для системы области фазового пространства (поверхности постоянной энергии). Если система, кроме энергии, имеет ещё K интегралов движения, то размерность гиперповерхности, по которой производится интегрирование, будет равна $6N - K - 1$.

С другой стороны, среднее значение величины $f(p(t), q(t))$ может быть получено усреднением её по времени:

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(p(t), q(t)) dt. \quad (1.8)$$

Полученная в результате усреднения по формуле (1.7) величина $\langle f(p, q) \rangle$ может быть названа статистическим средним, а величина $\bar{f}$, вычисленная по формуле (1.8), — динамическим средним.

Представляется уместным подчеркнуть, что статистическая механика равновесных систем строится на весьма грубом упрощении формулы (1.7) для среднего по фазовому пространству. Краеугольным камнем статистической механики Гиббса является гипотеза, что величина $\rho(p, q) = \text{const}$, если p и q принадлежат изоэнергетической поверхности Ω . Причины удивительного успеха столь грубого приближения кроются в особенности динамики гамильтоновых систем, и мы вернемся к этой проблеме позднее.

Обычно предполагается, что статистическое и динамическое средние равны. С учетом постоянства $\rho(p, q)$ на изоэнергетической поверхности и условия нормировки (1.6) имеем

$$\langle f(p, q) \rangle = \bar{f} = \frac{\int_{\Omega} f(p, q) dp dq}{\int_{\Omega} dp dq}. \quad (1.9)$$

Это утверждение носит название эргодической гипотезы. Её справедливость не поддаётся строгому доказательству, но следствием эргодической гипотезы является возможность построить термодинамическое описание равновесных систем, которое хорошо согласуется с опытом.

Итак, если динамическая система устроена таким образом, что в ходе эволюции за достаточно большое время фазовая траектория покрывает всю изоэнергетическую поверхность, то возможно статистическое описание системы с использованием статистического оператора $\rho(p, q)$. Существенное упрощение в описании возникает тогда, когда можно считать, что $\rho(p, q) = \text{const}$ на всей гиперповерхности постоянной энергии.

Перейдем теперь к рассмотрению еще одной возможной ситуации и примем в гамильтониане(1.4) $\omega_1 = \omega_2$ и $V = 1$. Гамильтонова система уравнений движения при этом перестает быть интегрируемой, и поведение фазовой траектории совершенно меняется. Теперь изоэнергетическая поверхность системы в фазовом пространстве уже не является тором. На рис. 3 изображена фазовая траектория системы, полученная в результате численного интегрирования уравнений движения. Получающаяся траектория напоминает запутанный клубок ниток и совсем не напоминает регулярное движение фазовой точки по поверхности тора в предыдущем случае.

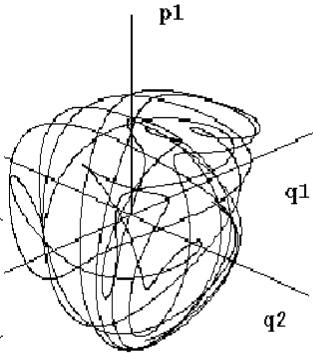


Рис.3. Фазовая траектория системы при $\omega_1 = \omega_2$ и $V = 1$

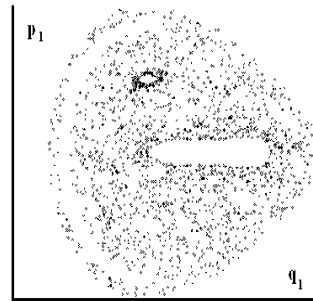


Рис. 4. Сечение Пуанкаре системы при $\omega_1 = \omega_2$ и $V = 1$

В таких случаях проще наблюдать за фазовой траекторией, используя сечение фазового пространства некоторой плоскостью ($q_2 = 0$ на рис. 4.) и отмечая точки, в которых фазовая траектория “протыкает” эту плоскость, двигаясь вдоль положительного направления координатной оси (q_2 в нашем случае), перпендикулярной плоскости сечения. Результат такого машинного вычисления представлен на рис. 4.

Строгих аналитических расчетов даже для такой простой модели не существует, а результаты численных экспериментов различных авторов однозначно указывают на то, что в этой модели реализуется стохастическое поведение. Доказательством является то, что если пронумеровать точки, возникающие на дисплее, то последовательность точек с близкими номерами оказывается хаотически разбросанной по всей изоэнергетической поверхности. Ситуация не меняется, если уменьшать временной шаг при интегрировании уравнений движения. Можно сказать, что в этой системе реализуется стохастическое поведение, или так называемый динамический хаос.

Попробуем понять, как может возникнуть состояние динамического хаоса в системе, описываемой уравнениями Ньютона. Рассмотрим некоторую малую область фазового пространства A . В случае интегрируемых систем фазовый поток фактически просто перемещает область A в новое положение на изоэнергетической поверхности, покрывая её всю со временем. В случае неинтегрируемых систем область A , сохраняя свой объём, расслаивается на тонкие нити и постепенно за некоторое характерное время, которое естественно назвать временем перемешивания, рассредоточивается по всей изоэнергетической поверхности. Количественное определение понятия перемешивания можно дать, используя понятие меры. Назовем отношение объёма области A к объёму фазового пространства, доступному для системы, мерой области A и обозначим $\mu(A)$. В ходе эволюции объём области A заменяется объёмом A^t . Но объём области A равен объёму A^t , поэтому очевидно $\mu(A) = \mu(A^t)$. Выделим некоторую другую произвольную область B и будем считать её неподвижной. Ясно, что из-за перемешивания кусочки области A будут попадать в область B . Перемешивание будет полным, если объём перекрывающихся частей областей A^t и B , отнесенный к объёму B , будет равен относительному объёму области A . На языке понятия меры это условие полного перемешивания можно записать следующим образом:

$$\mu(A) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\mu(A^t \cap B)}{\mu(B)}. \quad (1.10)$$

Перемешивание возникает в таких системах, где имеется сильное “разбегание” двух фазовых точек, находившихся в начальный момент на произвольно близком расстоянии друг от друга. Такие системы называют неустойчивыми. Неустойчивость систем, в свою очередь, приводит к непредсказуемости их поведения. Действительно, если в начальный момент времени положение фазовой точки известно с некоторой точностью, т.е. мы знаем, что она принадлежит некоторой области с характерным размером ϵ , то сказать, где будет фазовая точка через некоторый момент времени, невозможно. Она с конечной вероятностью может оказаться в любой точке изоэнергетической поверхности.

Когда мы говорим о разбегании фазовых точек в системах с перемешиванием, то это достаточно легко себе представить. В этом случае мы анализируем поведение копий систем, различающихся начальными условиями. Разбегание траекторий для таких систем означает их сверхчувствительность к начальным условиям. Но о каком хаосе может идти речь, когда мы решаем систему дифференциальных уравнений для нескольких частиц и анализируем движение одной фазовой точки? Теорема единственности решения из теории дифференциальных уравнений, казалось бы, должна давать строго детерминированное поведение, и в каждый момент времени можно строго вычислить координаты и импульсы всех частиц, составляющих систему. Стохастичность здесь также возникает из-за сверхвысокой чувствительности динамики системы к заданию начальных условий. Не имея возможности анализировать эту проблему в деталях, приведем лишь наглядный пример, демонстрирующий суть проблемы (говорят, что пример убеждает разумного, а доказательство — упрямого).

Простейшей моделью стохастической системы может служить бильярд Синая. Этот бильярд представляет собой плоский стол, ограниченный стенками. В середине бильярда помещена круглая шайба радиусом R . Другая подвижная шайба меньшим радиусом r запускается с некоторой начальной скоростью $\vec{v}$ из произвольной точки бильярда. Предполагается, что все удары являются абсолютно упругими. Поскольку, как это изображено на рис.5, результат рассеяния сильно зависит от начального направления скорости и начального положения подвижной шайбы, любое малое изменение начальных условий приведет в конце концов к другой картине движения.

Таким образом, именно сверхвысокая чувствительность к условиям рассеяния приводит к стохастическому поведению системы. При любой конечной точности вычислений через

некоторое число актов рассеяния движущейся шайбы на центральном диске поведение частицы уже не будет зависеть от начального положения и начальной скорости частицы. Иначе говоря, система забудет своё начальное состояние, и динамическое описание станет невозможным.

Описать движение такой шайбы можно, лишь вычислив вероятность её обнаружения в любой точке стола. Очевидно, что после некоторого времени, равного времени размешивания, эта вероятность уже не будет зависеть от t , а будет определяться лишь особенностями устройства системы, в частности – геометрическими размерами. Более того, можно утверждать, что движение частицы в бильярде будет необратимым. Действительно, потеря информации о начальных условиях означает возрастание информационной энтропии в изолированной системе, что характерно для необратимого поведения. Критерием, позволяющим различать системы с размешиванием от интегрируемых систем, является возрастание энтропии Колмогорова–Синая. Определить эту энтропию достаточно просто. Пусть динамика системы описывается некоторой системой дифференциальных уравнений и начальными условиями, задающими начальные значения координат и импульсов. Определим в фазовом пространстве этой системы расстояние между двумя фазовыми точками $\vec{x}_1(t)$ и $\vec{x}_2(t)$ $d(t) = |\vec{x}_1(t) - \vec{x}_2(t)|$. Энтропией Колмогорова–Синая называется величина h , которая выражается следующей формулой:

$$h = \lim_{d(0) \rightarrow 0} t^{-1} \ln(d(t)/d(0)). \quad (1.11)$$

Из формулы (1.11) видно, что если динамика системы является периодической или квазипериодической, то $h = 0$. Если движение является неустойчивым и траектории разбегаются, то $d(t)$ растет быстрее t и $h > 0$. Из этого выражения также следует, что величина h имеет размерность обратной секунды, а величина $h^{-1} = \tau$ играет роль времени размешивания. По истечении времени τ фазовые точки, располагавшиеся в некотором малом объеме Δ фазового пространства, распределятся равномерно по всей изоэнергетической поверхности.

Завершая этот вводный раздел, хотелось бы еще раз обратить внимание читателя на следующие основные моменты.

Возможность, а точнее – необходимость введения статистического описания связана со слабой устойчивостью динамических систем. Можно сказать, что статистическое описание возможно потому, что за любое макроскопическое время

измерения динамической величины фазовая точка успеет побывать в огромном числе точек, разбросанных хаотически по всей фазовой поверхности. Поэтому наблюдаемые средние возникают в результате статистического усреднения (1.7). Этот факт позволяет просто связать динамическое и статистическое описания. Для интегрируемых систем статистическое описание невозможно, поскольку фазовая точка движется по траектории, и если уж и вводить усредненное описание, то усреднение нужно проводить вдоль траектории движения, а не по всему фазовому пространству.

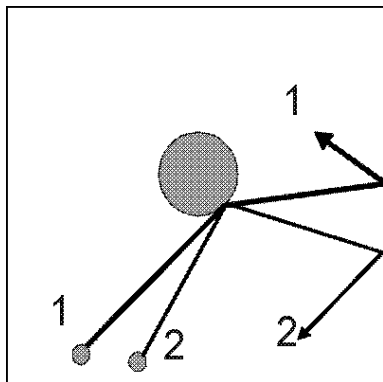


Рис.5. Бильярд Синя

Еще одно замечание касается того, что опять-таки, в силу слабой устойчивости систем с перемешиванием, их динамика через некоторое характерное время, порядка времени размешивания, не зависит от начального состояния системы, а определяется только некоторыми общими особенностями устройства системы. Эти свойства систем с размешиванием будут существенно использоваться при развитии метода операторов проектирования в следующей главе.

1.3 Квантовые системы

Квантовая система может находиться в чистом или смешанном состоянии. Если система находится в чистом состоянии, то она может быть описана волновой функцией Ψ , которая подчиняется уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (1.12)$$

где H — гамильтониан системы, $\hbar$ — постоянная Планка. Квантово-механическое среднее оператора некоторой физической величины A в состоянии, описываемом волновой функцией ψ , определяется выражением $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$. Физические величины, получающиеся в результате усреднения, должны быть

действительными. Это приводит к тому, что операторы физических величин являются эрмитовыми и удовлетворяют условию $A^+ = A$, $A^+ = \tilde{A}^*$, где знак тильды означает транспонирование, а звездочка, как обычно, — комплексное сопряжение элементов матрицы. Описание системы на языке волновых функций является наиболее полным с точки зрения квантовой механики и в каком-то смысле соответствует описанию частиц на языке траекторий в классической механике.

Определим теперь понятие смешанного состояния в квантовой теории. Рассмотрим систему, которая является частью некоторой большой системы, находящейся в чистом состоянии. Пусть совокупность координат x описывает интересующую нас подсистему, а совокупность q — остальные координаты замкнутой системы. Волновая функция $\psi(q, x)$ зависит от переменных x и q и не распадается на произведение функций, зависящих только от x и только от q . По этой причине интересующая нас малая система не имеет волновой функции и не может быть описана с максимально допустимой в квантовой механике полнотой.

Вычислим снова среднее значение оператора A , который относится к малой системе и действует только на переменные x . Обобщая результаты, полученные для чистых состояний, очевидно имеем

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(q, x) \psi(q, x) dq dx. \quad (1.13)$$

Введем более удобное для практических приложений определение среднего (1.13). Определим полный набор собственных функций $\varphi_n(x)$ некоторого оператора, например оператора Гамильтона, для выделенной подсистемы и аналогичный набор $\theta_n(q)$ — для остальной системы. Тогда очевидно, что волновая функция $\psi(q, x)$ может быть разложена в ряд

$$\psi(q, x) = \sum_{n,m} C_{n,m} \varphi_n(x) \theta_m(q). \quad (1.14)$$

Подставляя этот результат в выражение (1.13), имеем

$$\langle A \rangle = \sum_{\substack{n,m \\ i,j}} C_{i,n}^* C_{j,m} \int \theta_i^*(q) \theta_j(q) dq \int \varphi_n^*(x) A \varphi_m(x) dx. \quad (1.15)$$

Учитывая ортонормированность собственных функций $\theta_i(q)$ и $\theta_j(q)$, получаем

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} C_n(j)^* C_m(j) A_{nm}. \quad (1.16)$$

Для того чтобы продвинуться дальше, необходимо заметить, что коэффициенты $C_n(j)^*$ и $C_m(j)$ зависят от переменной j , относящейся к большой системе, и поэтому можно записать

$$\sum_j C_n(j)^* C_m(j) = \sum_j W(j) a_n^*(j) a_m(j) = \rho_{nm}. \quad (1.17)$$

Величина ρ_{nm} , введенная выше, носит название матрицы плотности. Используя определение (1.17), среднее значение оператора A можно записать достаточно просто:

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \rho_{nm} A_{mn}. \quad (1.18)$$

Физический смысл введенной матрицы плотности проще понять, если рассмотреть диагональные матричные элементы

$$\rho_{nn} = \sum_j W(j) a_n^*(j) a_n(j), \quad (1.19)$$

которые можно легко интерпретировать. Действительно, будем считать, что состояние малой системы является смесью чистых состояний, которые нумеруются индексом j . Величина $W(j)$ тогда имеет смысл вероятности реализации состояния j , а $a_n^*(j) a_n(j)$ — вероятности реализации n -го собственного значения для j -го чистого состояния. Величина $\rho_{nn} = \sum_j W(j) a_n^*(j) a_n(j)$ имеет смысл вероятности системе иметь n -е стационарное состояние, которое может реализоваться в любом из возможных чистых состояний системы.

Пусть теперь оператор A , входящий в определение среднего, равен единичному оператору. Среднее значение такого оператора, очевидно, равно единице. Поэтому вместо (1.18) получаем

$$\sum_n \rho_{nn} \equiv \text{SP}\{\rho\} = 1. \quad (1.20)$$

Последний результат является очевидным, поскольку диагональный матричный элемент матрицы плотности имеет смысл, как это отмечено выше, вероятности находиться системе в n -м стационарном состоянии. Вероятность находиться в одном из возможных состояний равна единице. Этот факт очевидно следует из уравнения (1.20).

Уместно, забегая вперед, сразу привести пример системы, находящейся в контакте с термостатом. Будем считать, что волновые функции $\varphi_n(x)$ являются собственными функциями оператора Гамильтона: $H\varphi_n = E_n\varphi_n$, где E_n — собственные значения энергии системы. В этом случае вероятность для системы, находящейся в смешанном состоянии, иметь значение энергии E_n определяется распределением Гиббса:

$$\rho_{nn} = \frac{\exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)}{\sum_m \exp\left(\frac{-E_m}{kT}\right)}$$

В квантовой механике чистые и смешанные состояния различаются принципиально. Если система в некоторый момент времени t находилась в чистом состоянии, то в силу линейности уравнения Шредингера она и будет оставаться в чистом состоянии на протяжении всей эволюции. В действительности чистые состояния являются идеализацией и, видимо, не могут быть реализованы, если система взаимодействует со своим окружением.

Интересная взаимосвязь чистых и смешанных состояний возникает в связи с проблемой измерения. Предположим, что мы имеем систему, находящуюся в чистом состоянии с волновой функцией $\psi = \sum_n C_n U_n$, где U_n — собственные функции, например, оператора энергии. Обычное квантово-механическое среднее $\langle A \rangle = \sum_{nm} C_n^* C_m \int U_n^*(x) A U_m(x) dx$ для чистого состояния можно записать, используя определение среднего (1.18). Отсюда получаем простое выражение для компонент матрицы плотности системы в чистом состоянии:

$$\rho_{nm} = C_n^* C_m. \quad (1.21)$$

Будем производить измерение энергии в ансамбле таких одинаковых систем. Произведя многократное измерение, очевидно получим вероятности P_n нахождения системы со значением энергии $E = E_n$. Таким образом, в результате измерения сформируется смешанное состояние, которое описывается другой матрицей плотности, не совпадающей с исходной. Это становится особенно ясным, если снова найти среднее значение оператора

$$\langle A \rangle = \sum_n P_n \int U_n^*(x) A U_n(x) dx. \quad (1.22)$$

Сравнивая два последних результата, видим, что произошла редукция матрицы плотности и она потеряла недиагональные элементы, которые приводят в чистом состоянии к интерференции состояний с разными значениями n . Здесь ситуация полностью аналогична случаю, когда в некоторой точке пространства складываются значения векторов напряженности электрического поля для двух когерентных источников света, в то время как для некогерентных источников складываются квадраты интенсивностей (освещенности) и интерференция пропадает.

Таким образом, в процессе измерения чистое состояние заменилось смешанным и произошла потеря информации о системе. Поскольку потеря информации означает возрастание энтропии, то мы сталкиваемся с ситуацией, когда процесс измерения, как и в классической механике, приводит к возникновению необратимого поведения и возрастанию энтропии. Не имея больше возможности останавливаться на принципиальной, но весьма далекой от решения проблеме измерения в квантовой механике, мы отсылаем читателя к монографии И. Пригожина [4], где можно найти и другие ссылки.

Найдем уравнение движения, которому подчиняется матрица плотности. Для этого продифференцируем по времени выражение (1.17):

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm}(t) = \sum_i W(i) \left[\frac{\partial a_n^*(i, t)}{\partial t} a_m(i, t) + a_n^*(i, t) \frac{\partial a_m(i, t)}{\partial t} \right]. \quad (1.23)$$

Для того чтобы найти уравнения, которым удовлетворяют коэффициенты a_n , вспомним, что волновая функция каждого чистого состояния $\Psi(i) = \sum_n a_n(i) \psi_n$ в смеси удовлетворяет уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(i)}{\partial t} = H \Psi(i), \quad (1.24)$$

где ψ_n – собственные функции некоторого оператора, не зависящие от времени. Выполняя дифференцирование в (1.24), получаем уравнение для коэффициентов a_n

$$i\hbar \sum_n \frac{\partial a_n(i)}{\partial t} \psi_n = H \sum_n a_n(i) \psi_n. \quad (1.25)$$

Умножая это уравнение на ψ_m^* и интегрируя с учетом ортонормированности собственных функций ψ_n , получаем

$$i\hbar \frac{\partial a_k(i)}{\partial t} = \sum_n \langle \psi_k^* | H | \psi_n \rangle a_n(i). \quad (1.26)$$

Уравнение для комплексно-сопряженного коэффициента можно записать по аналогии:

$$-i\hbar \frac{\partial a_l^*(i)}{\partial t} = \sum_m \langle \psi_l | H^* | \psi_m^* \rangle a_m^*(i). \quad (1.27)$$

Подставляя выражения (1.26), (1.27) в уравнение движения матрицы плотности (1.23) с учетом эрмитовости оператора энергии, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm}(t) = \frac{1}{i\hbar} (H_{nk} \rho_{km} - \rho_{nk} H_{km}). \quad (1.28)$$

Переходя от матричных обозначений к операторным и используя определение оператора Лиувилля iL ,

$$iLA = \frac{1}{i\hbar} [A, H], \quad [A, H] = AH - HA, \quad (1.29)$$

получаем уравнение Лиувилля для квантовых систем:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) + iL\rho(t) = 0. \quad (1.30)$$

Следует обратить внимание на то, что уравнение движения для матрицы плотности отличается знаком от уравнения движения оператора в представлении Гейзенберга:

$$\frac{d}{dt} A(t) = iLA(t), \quad A(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} Ht\right) A \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Ht\right). \quad (1.31)$$

Уравнение Лиувилля является обратимым во времени, и так же, как и в случае классической механики, его решение давало бы наиболее полное описание системы. Не следует думать,

что точное решение уравнения Лиувилля дает правильное описание необратимой динамики макроскопических систем. Проблема выглядит значительно сложнее. В предыдущем разделе мы неоднократно подчеркивали, что для классических систем необратимое поведение связано со слабой их устойчивостью. В случае квантовых систем такой ясности нет, как нет ясности и в понимании других фундаментальных основ квантовой теории. Дальнейшее обсуждение этих проблем выходит за рамки учебного пособия, и мы отсылаем читателя к специальной литературе[4]. Тем не менее в следующем разделе мы снова вернемся к этой проблеме, а в последующих главах обсудим, как из уравнения (1.30) получить уравнение для некоторой части статистического оператора, описывающее необратимое поведение системы.

1.4 Почему приходится вводить операторы проектирования?

Начиная построение теории необратимых явлений, естественно взять за основу динамическое уравнение Лиувилля (1.30). В этом случае, однако, сразу встаёт вопрос: каким образом нужно развивать теорию, чтобы в конце получить необратимое поведение системы?

Еще со времен первой основополагающей работы Больцмана хорошо известно, что для неравновесной системы можно найти неубывающую функцию

$$H_B = - \int d\vec{p} f(\vec{p}, t) \ln(f(\vec{p}, t)), \quad (1.32)$$

которая с точностью до множителя, определяющего размерность, совпадает со статистической энтропией системы. В выражении (1.32) $f(\vec{p}, t)$ — одночастичная функция распределения, $\vec{p}$ — импульс частицы. Величина $f(\vec{p}, t)$ удовлетворяет уравнению Больцмана. Это уравнение не является динамическим и больше похоже на феноменологическое уравнение диффузии в фазовом пространстве. Можно попробовать обобщить определение (1.32), используя функционал

$$S = - \int dp dq \rho(t) \ln(\rho(t)), \quad (1.33)$$

где ρ — статистический оператор, а интегрирование ведется по всей поверхности постоянной энергии (классический случай). Мы будем рассматривать функционал еще более общего вида:

$$S' = \int dpdq \rho(t) M(p, q) \rho(t), \quad (1.34)$$

где $M(p, q)$ – некоторая функция достаточно общего вида. Если величина S' является неубывающей функцией (функцией Ляпунова), то производная $dS'/dt \geq 0$. Для вычисления этой производной запишем формальное решение уравнения (1.30) в виде

$$\rho(t) = \exp(-iLt)\rho(0), \quad (1.35)$$

где $\rho(0)$ – статистический оператор в начальный момент времени (сразу после приготовления ансамбля). Из определений (1.30), (1.31) следует также, что $d\rho(t)/dt = 0$. По этой причине, дифференцируя (1.34) по времени, имеем

$$\frac{dS'}{dt} = \int dpdq \rho(t) iLM(p, q) \rho(t) \geq 0. \quad (1.36)$$

В этом уравнении мы воспользовались определением $d/dt M(p, q) = iLM(p, q) \equiv \{M(p, q), H(p, q)\}$, справедливым для классической механики (роль оператора iL играет скобка Пуассона $\{A, B\}$). Введем обозначение $iLM(p, q) = D(p, q)$, где величина $D(p, q)$ может быть просто функцией, или оператором, действующим на переменные p, q . Можно показать, что если $D(p, q)$ является просто функцией переменных p, q , то функцию Ляпунова нельзя определить соотношением (1.34).

Действительно, рассмотрим частный случай равновесной системы. Тогда $\rho(0) = \text{const}$, поскольку мы предполагаем, что система эргодична. Если $D(p, q)$ есть функция переменных p, q , то для состояния термодинамического равновесия $dS'/dt = 0$ и из (1.34) следует

$$\frac{dS'}{dt} = \int dpdq D(p, q) = 0, \quad (1.37)$$

что в силу произвольности системы сразу приводит нас к заключению, что $D(p, q) = 0$ и, следовательно, функционал, определенный соотношением (1.34), не существует, если $D(p, q) = iLM(p, q)$ является обычной функцией переменных p, q .

Из результата (1.37), полученного Пригожиным [4], следует важный вывод. Если мы хотим построить функцию Ляпунова исходя из первых принципов в классической теории, мы

вынуждены будем предположить, что величина $M(p, q)$, входящая в уравнение (1.34), должна быть оператором. Поскольку $D(p, q) = iLM(p, q) \neq 0$, то, согласно идеологии, развитой в квантовой теории следует, что энергия системы и величина $M(p, q)$ не могут быть измерены одновременно.

Интерпретировать этот факт можно следующим образом: оставаясь в рамках представлений о траекториях частицы, необратимого поведения системы получить нельзя и функцию Ляпунова построить не удастся. Отказ от понятия траекторий производится так же, как и в квантовой механике, — введением новой операторной величины (в квантовой механике это оператор импульса, в теории необратимых явлений — оператор $M(p, q)$, тесно связанный с оператором микроскопической энтропии).

В квантовом случае, когда величины $H, \rho(t)$ сами являются операторами, функцию Ляпунова можно попробовать ввести, обобщив соотношения (1.33), (1.34):

$$S' = -kSP\{\rho(t) \ln \rho(t)\}, \quad (1.38)$$

или, в более общем виде,

$$S' = SP\{\rho(t)M\rho(t)\}. \quad (1.39)$$

Совершенно ясно, однако, что первое из приведенных выше соотношений не может быть функцией Ляпунова в силу того, что $d\rho/dt = 0$, и поэтому $dS'/dt = 0$.

Что касается выражения (1.39), то оно может играть роль функции Ляпунова лишь в том случае, если величина M есть некоторый супероператор (т.е. оператор, действующий не на функции, а на операторы). Кроме того, оператор M не должен коммутировать с оператором Гамильтона, и, пожалуй, самое главное, оператор M должен быть не факторизуемым оператором, т.е. он не сохраняет различия между чистыми и смешанными состояниями в квантовой механике.

Напомним, что все другие квантово-механические операторы, действуя на волновую функцию системы в чистом состоянии, оставляют её в чистом состоянии.

Условие нефакторизуемости является менее очевидным и требует некоторых пояснений.

Ясно, что описание системы на языке волновых функций является наиболее полным в квантовой теории, и при таком описании необратимого поведения не возникает. В системах, для которых характерно необратимое поведение, различие между чистыми и смешанными состояниями утрачивается. Это не означает, что уравнение Шредингера перестаёт быть

справедливым. В этих системах *различия между чистыми и смешанными состояниями перестают быть наблюдаемыми.*

Развиваемая точка зрения принадлежит И. Пригожину [4] и интенсивно развивалась им и его сотрудниками в последние годы.

Проведенный выше анализ позволяет заключить, что ни в рамках классической, ни в рамках квантовой механики необратимое поведение ввести не удастся, если не сделать существенных дополнительных предположений, выходящих за рамки стандартной классической или квантовой теории. Отсюда, в частности, следует, что непосредственно из динамических уравнений, не внося новых физических идей, необратимое поведение системы получить не удастся. Причина этого состоит не в том, что необратимое поведение систем противоречит динамике, а в том, что динамическое описание является недостаточно развитым и на существующем этапе приспособлено лишь для описания интегрируемых систем в классической механике и систем, находящихся в чистом состоянии в квантовой механике.

Отмеченный результат по существу не является новым. Так или иначе, это осознавали все создатели теории явлений переноса, начиная с Л. Больцмана, вводя свои способы обобщения динамики на случай неинтегрируемых систем. Так, Больцман использовал гипотезу о столкновениях (Stosszahlansatz), согласно которой предполагается, что перед каждым столкновением состояния пары сталкивающихся частиц не являются коррелированными, и они описываются одночастичными функциями распределения.

Несколько иные аргументы использовал Н.Н. Боголюбов при выводе кинетического уравнения Больцмана из системы для s -частичных функций распределения (см. [5],[6]). Основная идея Боголюбова состоит в том, что можно выделить несколько характерных масштабов времени, на которых систему следует описывать с помощью принципиально различных подходов.

Если принять, что частица имеет характерный размер R_0 и характерную скорость v , то на временах $t \approx \tau_{st} = R_0/v$ система может быть описана только динамическим образом. Следующий временной масштаб связан с временем свободного пробега частицы. Если обозначить среднее расстояние между частицами буквой $l \gg R_0$, то время свободного пробега $\tau = l/v \gg \tau_{st}$. Кинетическая стадия эволюции наступает тогда, когда $\tau \leq t \ll \tau_{st}$. На этих временах, согласно Боголюбову, двухчастичная и все следующие функции распределения

являются некоторыми функционалами одночастичной функции распределения. Именно эта идея позволяет замкнуть цепочку уравнений Боголюбова и получить уравнение для одночастичной функции распределения. Ясно, что подход Боголюбова основан на предположении, что, начиная с некоторого момента времени, точная динамика системы, учитывающая все корреляции, становится несущественной. Эта же идея лежит и в основе гипотезы Больцмана о столкновениях, и по существу это просто попытки учесть специфику динамики неинтегрируемых систем, демонстрирующих неустойчивость.

Начиная с работы Р. Цванцига [7], для получения необратимой динамики широко используется метод операторов проектирования, который позволяет разделить статистический оператор на две ортогональные в некотором смысле части (обсуждение свойств операторов проектирования мы отложим до следующей главы, ограничиваясь пока качественными замечаниями). Для проекции статистического оператора $\mathcal{P}\rho(t)$, которую Цванциг назвал “релевантной”, т.е. “имеющей отношение к делу” частью, удастся получить необратимое во времени уравнение движения, которое обычно называют *master equation* или, как принято в нашей литературе, – основное кинетическое уравнение. Что касается остатка, т.е. величины $(1 - \mathcal{P})\rho(t)$, то эта величина достаточно быстро осциллирует, и её обычно не учитывают при вычислении средних. Другой подход, основанный на применении операторов проектирования, использовал Мори (см. [8]). Он развил метод построения уравнений движения для операторов физических величин, в котором предполагается, что динамика произвольного оператора должна определяться динамикой некоторого набора базисных операторов. В этом случае для проекции оператора $\mathcal{P}A(t)$ удастся получить необратимое во времени уравнение движения, которое напоминает уравнение Ланжевена для броуновской частицы.

Не вдаваясь в детали определения и практического использования проекционных операторов, которые будут подробно обсуждаться в следующих главах, отметим лишь явные преимущества построения теории необратимых явлений с использованием методики операторов проектирования. Во–первых, это простота и компактность вывода основных уравнений теории, которую отметил еще Цванциг. Во–вторых, и это является главным, метод операторов проектирования позволяет построить новые динамические уравнения, которые описывают необратимую и негамильтонову эволюцию динамических величин.

Для возникновения необратимости необходимо найти подходящий механизм, который нарушал бы инвариантность обычного динамического описания относительно обращения времени. Интересующее нас нарушение симметрии должно быть внутренним т.е. не связанным с существованием новых взаимодействий. В то же время этот механизм должен быть универсальным. Иначе говоря, он должен иметь место и в классических, и в квантовых системах.

Такая общая и внутренняя причина нарушения симметрии может иметь место, если в действительности реализуются не все возможные состояния или начальные условия, допустимые при динамическом описании, а лишь некоторый ограниченный набор, обладающий асимметрией требуемого типа. Эта идея, по существу, является новым постулатом теории, который эквивалентен включению второго начала термодинамики в число основных уравнений динамики (см. монографию [4]).

Интересно отметить, что такая формулировка второго начала термодинамики высказывалась еще в 1909 году Ритцем, который считал, что второе начало термодинамики выражает некий принцип, позволяющий исключить некоторые решения динамических уравнений из числа реализуемых.

Последовательное выполнение программы построения теории необратимых процессов как динамической теории, пригодной для описания систем со слабой устойчивостью или “внутренне случайных систем”, для которых реализуется состояние со спонтанно нарушенной симметрией, проще всего осуществляется именно с использованием методики проекционных операторов, развитой специально для отбора существенных для эволюции состояний.

Можно даже высказать более смелую мысль. Развивая метод операторов проектирования, мы делаем шаг в сторону создания новой динамики, в которой второе начало термодинамики возведено в ранг динамического принципа, отбирающего из всех возможных решений физически реализуемые.

Глава 2

Метод неравновесного статистического оператора

2.1 Введение

В этой главе будет рассмотрен метод неравновесного статистического оператора (НСО), который идейно связан с методом проекционных операторов. Метод НСО активно развивался в работах Д.Н. Зубарева и В.П. Калашникова. Достаточно полный обзор ранних работ этих авторов содержится в монографии [9]. Можно рекомендовать также монографию Г. Рёпке [10], в которой, однако, практически не изложено применение метода НСО для вычисления кинетических коэффициентов. К сожалению, более поздние работы, содержащие современное развитие этого достаточно перспективного метода, не нашли своего отражения ни в монографической, ни в учебной литературе.

Настоящая глава не претендует на то, чтобы дать достаточно полный и современный обзор по использованию метода НСО для решения задач физической кинетики. Нашей целью является, скорее, желание обратить внимание читателей, и в первую очередь студентов, на простой, современный, сравнимый по общности с кинетическим уравнением метод НСО, который тем не менее еще не нашел должного практического применения.

2.2 Неравновесный и квазиравновесный статистические операторы

Эволюцию во времени неравновесного состояния макроскопической системы можно описать с помощью неравновесного статистического оператора $\rho(t, 0)$, удовлетворяющего уравнению Лиувилля (1.30):

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho(t, t_1) = 0, \quad iLA = \frac{1}{i\hbar}[A, H] \equiv \dot{A}. \quad (2.1)$$

В уравнении (2.1) величина $\rho(t, t_1)$ имеет два временных аргумента. Первый временной аргумент описывает зависимость статистического оператора от времени t , связанную с явной зависимостью параметров, например, это может быть зависимость температуры, дрейфовой скорости и т.д. от времени. Зависимость от времени t_1 — это обычная гайзенберговская зависимость оператора от времени, при этом, в силу того, что $\rho(t)$ является интегралом движения,

$$\rho(t, t) = \exp iLt \rho(t, 0) = \rho(0, 0). \quad (2.2)$$

Уравнение Лиувилля в этих обозначениях может быть записано также в виде

$$\frac{d\rho(t, t)}{dt} = 0. \quad (2.3)$$

Если в начальный момент времени t_0 статистический оператор известен и равен $\rho(t_0, 0)$, то решение задачи Коши для НСО определяется выражением

$$\rho(t, 0) = \exp\{-iL(t - t_0)\}\rho(t_0, 0), \quad (2.4)$$

а временная зависимость средних для оператора некоторой физической величины A в соответствии с выражением (1.18) может быть записана в виде

$$\langle A \rangle^t = \text{SP}\{A\rho(t, 0)\} = \text{SP}\{\rho(t_0, 0) \exp\{iL(t - t_0)\}A\}. \quad (2.5)$$

При выводе последнего соотношения мы воспользовались циклической перестановочностью операторов под знаком шпура и выражением (1.31) для оператора гайзенберговской эволюции.

Следует отметить, что приведенные выше соотношения относятся к частному случаю систем, гамильтониан которых не зависит от времени.

Формулы (2.3) – (2.5) соответствуют точному динамическому описанию системы, которое, как это следует из результатов предыдущей главы, является ненаблюдаемым для систем со слабой устойчивостью. Предположим, что, начиная с некоторого момента времени τ , которое порядка времени размешивания в системе, измеримыми величинами для исследуемой системы будут средние значения $\langle P_n \rangle^t$ некоторой совокупности операторов P_n . По этой причине можно предполагать, что по истечении времени τ в системе исчезнет память о начальном распределении $\rho(t_0, 0)$ и эволюция системы будет определяться только ее общими статистическими свойствами.

Тогда для рассмотрения достаточно далекой асимптотики $t \gg \tau$ можно вообще не рассматривать те корреляции, которые распадаются за время $t \simeq \tau$. Эта идея лежит в основе метода НСО. Если мы её примем, то истинное начальное условие для уравнения Лиувилля $\lim_{t \rightarrow t_0} \rho(t) = \rho(t_0)$ (которое, кстати, мы все равно не знаем) можно без ущерба заменить идеализированным условием, состоящим в том, что и в начальный момент времени НСО считается функционалом только от тех же переменных $\langle P_n \rangle^t$, которые оказываются долгоживущими или измеримыми на временах $t \gg \tau$. Поэтому, как следует из решения уравнения Лиувилля (2.4), $\rho(t, 0)$ будет функционалом от $\langle P_n \rangle^t$ и во все последующие моменты времени.

Обсудим теперь другое важнейшее положение излагаемого метода. Пусть мы имеем систему, состояние которой на интересующем нас этапе эволюции описывается набором средних (измеримых) величин $\langle P_n \rangle^t$. Наряду с неравновесным статистическим оператором $\rho(t, 0)$ введем квазиравновесный статистический оператор $\bar{\rho}(t, 0)$, эквивалентный НСО в том смысле, что средние значения операторов P_n равны между собой во все моменты времени для равновесного и квазиравновесного распределений:

$$\langle P_n \rangle^t = \text{SP} \{ P_n \rho(t, 0) \} = \text{SP} \{ P_n \bar{\rho}(t, 0) \}. \quad (2.6)$$

Условие (2.6) является новым предположением и не следует из той программы построения теории необратимых явлений, которая обсуждалась в предыдущей главе. Мы отложим выяснение физического смысла этого условия и рассмотрим его несколько позже в этой главе после вывода явного выражения для квазиравновесного распределения. Сейчас лишь отметим,

что условие (2.6) позволяет построить термодинамику неравновесной системы.

Смысл квазиравновесного распределения будет выясняться по мере изложения. Исходя из того, что такое распределение ввести можно и что это распределение будет некоторым функционалом от средних значений наблюдаемых величин $\langle P_n \rangle^t$, будем считать, что распределение $\bar{\rho}(t, 0)$ является функционалом от наблюдаемых средних $\langle P_n \rangle^t$, взятых в один и тот же момент времени t . Тогда, считая, что $\bar{\rho}(t, 0)$ зависит от времени только через зависимость средних $\langle P_n \rangle^t$ от времени, получаем

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial t} = \sum_n \frac{\partial \bar{\rho}(t, 0)}{\partial \langle P_n \rangle^t} \frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle^t. \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) позволяет дать еще одну интерпретацию операторов P_n . Эти операторы являются базисными операторами в гильбертовом пространстве, и эволюция во времени любого оператора может быть выражена через эволюцию совокупности базисных операторов. Из уравнения (2.7) следует, что квазиравновесное распределение не удовлетворяет уравнению Лиувилля. Выражение для производной по времени для величин $\langle P_n \rangle^t$ можно получить, если воспользоваться уравнением (2.6). Дифференцируя это уравнение по времени с учетом уравнения Лиувилля (1.30), получаем

$$\frac{\partial \langle P_n \rangle^t}{\partial t} = \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (2.8)$$

При выводе последнего выражения мы воспользовались определением оператора Лиувилля (1.29) и учли, что

$$-SP\{P_n iL\rho(t, 0)\} = SP\{\dot{P}_n \rho(t, 0)\} = \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (2.9)$$

Уравнение (2.8) можно рассматривать как обобщенное кинетическое уравнение. В частности, это уравнение может иметь смысл уравнения для одночастичной функции распределения, если величина $P_n = a_k^+ a_k$, где a_k^+ , a_k — операторы рождения и уничтожения частицы, например электрона, в некотором состоянии k .

Для того чтобы сделать еще один шаг в понимании смысла введения квазиравновесного распределения, вычислим энтропию системы, предполагая, что квазиравновесный ансамбль

систем удалось приготовить. Определим энтропию квазиравновесной системы выражением (1.38)

$$S(t) = -\text{SP}\{\bar{\rho}(t, 0) \ln \bar{\rho}(t, 0)\}, \quad (2.10)$$

а величину

$$\hat{S}(t) = -\ln \bar{\rho}(t, 0) \quad (2.11)$$

будем называть оператором энтропии.

Найдем производство энтропии в системе. Термин “производство энтропии” заимствован из феноменологической термодинамики необратимых процессов [11] и означает просто производную по времени от среднего значения энтропии системы. Для равновесных систем производство энтропии равно нулю, а для неравновесной – положительно. Дифференцируя уравнение (2.10) по времени, получаем

$$\dot{S}(t) = -\frac{\partial}{\partial t}\text{SP}\{\rho(t, 0) \ln \bar{\rho}(t, 0)\} = \text{SP}\{\dot{S}(t, 0)\rho(t, 0)\}, \quad (2.12)$$

$$\dot{S}(t, 0) = \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\hat{S}(t, 0). \quad (2.13)$$

Величину $\dot{S}(t, 0)$ будем называть оператором производства энтропии.

Поскольку $S(t)$ также является функционалом от $\langle P_n \rangle^t$, то, используя выражение (2.8), получаем

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_n \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \langle \dot{P}_n \rangle^t. \quad (2.14)$$

Вводя обозначение

$$\frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \equiv F_n(t), \quad (2.15)$$

для производства энтропии мы получаем простое уравнение

$$\frac{\partial S(t)}{\partial t} = \sum_n F_n(t) \langle \dot{P}_n \rangle^t, \quad (2.16)$$

которое совпадает по форме с производством энтропии, в феноменологической неравновесной термодинамике Онсагера [11].

Знак δ в формуле (2.15) означает функциональную производную. Согласно Онсагеру, производство энтропии в системе равно сумме произведений обобщенной термодинамической силы на сопряженный термодинамический поток. Выражение (2.16) как раз имеет такую структуру и позволяет интерпретировать величины $F_n(t)$ как обобщенные термодинамические силы, а $\langle \dot{P}_n \rangle^t$ — как обобщенные термодинамические потоки.

2.3 Экстремальные свойства квазиравновесного распределения и термодинамика квазиравновесного ансамбля

Интересно выяснить, каким должен быть явный вид квазиравновесного распределения. Ясно, что определение $\bar{\rho}(t)$ может быть неоднозначным, поскольку пока к этому распределению предъявляется одно требование — оно должно быть функционалом от $\langle P_n \rangle^t$. Выражение (2.10), задающее связь квазиравновесного распределения с энтропией, позволяет однозначным образом определить $\bar{\rho}(t)$. Именно потребуем, чтобы $\bar{\rho}(t)$ удовлетворял максимуму информационной энтропии $S(t) = -\text{SP}\{\bar{\rho}(t, 0) \ln \bar{\rho}(t, 0)\}$ при дополнительных условиях: а) как бы ни варьировалось распределение, наблюдаемые средние значения базисных операторов должны оставаться неизменными, т.е.

$$\text{SP}\{P_n \bar{\rho}(t, 0)\} = \langle P_n \rangle^t; \quad (2.17)$$

б) при вариации распределения должно сохраняться условие нормировки

$$\text{SP}\{\bar{\rho}(t, 0)\} = 1. \quad (2.18)$$

Условия экстремальности выражения (2.10) совместно с ограничениями (2.17), (2.18), накладываемыми на возможные вариации $\bar{\rho}(t, 0)$, ставят задачу на условный экстремум функционала $S(t)$.

Хорошо известно, что задача на условный экстремум функционала $S(t)$ с помощью введения лагранжевых множителей может быть сведена к задаче на безусловный экстремум некоторого другого функционала $\mathcal{L}(\bar{\rho}(t))$:

$$\mathcal{L} = -\text{SP}\{\bar{\rho} \ln \bar{\rho}\} + \sum_n F_n(t) \text{SP}\{\bar{\rho} P_n\} + (\phi(t) - 1) \text{SP}\{\bar{\rho}\}. \quad (2.19)$$

В выражении (2.19) $F_n(t)$ и $(\phi(t) - 1)$ — лагранжевы множители. Вычисляя вариацию по $\bar{\rho}$ левой и правой частей выражения (2.19), получаем

$$\delta\mathcal{L} = -\text{SP}\{[\ln \bar{\rho} + \sum_n F_n(t)P_n + \phi(t)]\delta\bar{\rho}\}. \quad (2.20)$$

Из условия экстремальности следует, что $\delta\mathcal{L} = 0$. Поэтому, учитывая, что величина $\delta\bar{\rho}$ является произвольной, а шпур в правой части формулы (2.20) все равно должен быть равен нулю, имеем

$$\ln \bar{\rho} + \sum_n F_n(t)P_n + \phi(t) = 0. \quad (2.21)$$

Из этого выражения уже легко получить окончательное выражение для квазиравновесного статистического оператора:

$$\bar{\rho}(t) = \exp -\{\phi(t) + \sum_n F_n(t)P_n\}. \quad (2.22)$$

В формуле (2.22) лагранжевы множители еще не определены, и для их нахождения необходимо использовать уравнения (2.17), (2.18). Чтобы лучше понять смысл параметров, входящих в определение (2.22), сравним его с каноническим распределением Гиббса

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} \exp\{-\beta(H - \zeta N)\}. \quad (2.23)$$

В этом выражении Z — статистическая сумма, ζ — химический потенциал системы, H и N — операторы Гамильтона и числа частиц, β — обратная температура в энергетических единицах.

Из сравнений формул (2.22), (2.23) следует, что равновесное распределение — это распределение с заданным значением энергии и числа частиц. Величина $\phi(t)$ в выражении (2.22) носит название функционала Масье-Планка и, как и статистическая сумма Z , определяется условием нормировки

$$\phi(t) = \ln \text{SP}\{\exp\{-\sum_n P_n F_n(t)\}\}. \quad (2.24)$$

Выбор параметров P_n и функций $F_n(t)$ зависит от конкретной задачи. В частном случае гидродинамического режима, когда измеримыми величинами являются энергия системы, дрейфовый импульс и число частиц, набор операторов P_n и сопряженных им термодинамических функций $F_n(t)$ может быть представлен в следующей таблице:

P_n	H	$\vec{P}$	N
$F_n(t)$	$\beta(t)$	$\beta(t)m\vec{V}(t)$	$\beta(t)\zeta(t)$

В приведенной таблице $\vec{P}$ —оператор суммарного импульса частиц системы, $\vec{V}$ —их дрейфовая скорость, m —масса.

Перейдем теперь к построению термодинамики квазиравновесного распределения.

Используя определения (2.10) и (2.22), запишем выражение для энтропии системы

$$S(t) = \phi(t) + \sum_n \langle P_n \rangle^t F_n(t). \quad (2.25)$$

Это уравнение можно рассматривать как преобразование Лежандра, перехода от одного термодинамического потенциала к другому (от $\phi(t)$ к $S(t)$) для неравновесной системы. Это становится совершенно очевидным, если произвести вариацию функционала Массье–Планка (2.24):

$$\begin{aligned} \delta\phi(t) &= \delta \ln \text{SP} \{ \exp \{ - \sum_n P_n F_n(t) \} \} = \\ &= - [\text{SP} \{ \exp \{ - \sum_n P_n F_n(t) \} \}]^{-1} \sum_m \text{SP} \{ P_m \delta F_m(t) \times \\ &\quad \times \exp \{ - \sum_n P_n F_n(t) \} \} = - \sum_m \langle P_m \rangle^t \delta F_m(t). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Последнее выражение в правой части формулы (2.26) записано с учетом соотношений (2.6), (2.22), (2.24).

С другой стороны, используя определение энтропии (2.10) и явный вид квазиравновесного распределения (2.22), получаем

$$\delta S(t) = \delta\phi(t) + \sum_n (\delta \langle P_n \rangle^t F_n(t) + \langle P_n \rangle^t \delta F_n(t)). \quad (2.27)$$

Подставляя в эту формулу значение $\delta\phi(t)$, определяемое выражением (2.26), получаем

$$\delta S(t) = \sum_n F_n(t) \delta \langle P_n \rangle^t. \quad (2.28)$$

Соотношения (2.26), (2.28) можно интерпретировать следующим образом: при записи энтропии роль независимых переменных играют величины $\langle P_n \rangle^t$, а при записи функционала Массье–Планка — величины $F_n(t)$.

Полученные результаты позволяют обобщить соотношения Гиббса–Гельмгольца на случай неравновесной термодинамики. Для этого, вычисляя функциональную производную от функционала Масье–Планка и используя уравнение (2.26), имеем

$$\langle P_m \rangle^t = - \frac{\delta \phi(t)}{\delta F_m(t)}. \quad (2.29)$$

Подставляя этот результат в выражение для энтропии, получаем обобщение соотношений Гиббса–Гельмгольца на случай неравновесной термодинамики:

$$S(t) = \phi(t) - \sum_m \frac{\delta \phi(t)}{\delta F_m(t)} F_m(t). \quad (2.30)$$

Эта формула выражает энтропию системы через функционал Масье–Планка. Легко можно получить и обратное соотношение. Действительно, из выражения для вариации энтропии получаем

$$F_n(t) = \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t}. \quad (2.31)$$

Тогда формула для энтропии вновь дает

$$\phi(t) = S(t) - \sum_m \frac{\delta S(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \langle P_n \rangle^t. \quad (2.32)$$

Отличие этих соотношений от их равновесных аналогов сводится только к замене частных производных на функциональные.

Для понимания смысла квазиравновесного распределения $\bar{\rho}(t)$ очень важно выяснить, можно ли использовать это распределение для описания неравновесных процессов?

Вычислим производство энтропии в квазиравновесном состоянии. Усредняя оператор производства энтропии (2.13) по квазиравновесному распределению, получаем

$$\langle \dot{S}(t) \rangle_q^t = \text{Sp} \{ \bar{\rho}(t) (\dot{\phi}(t) + \sum_n \dot{P}_n F_n(t) + \sum_n P_n \dot{F}_n(t)) \}. \quad (2.33)$$

Учитывая соотношение (2.26), получаем

$$\dot{\phi}(t) = - \sum_n \langle P_m \rangle^t \dot{F}_m(t).$$

Подставляя этот результат в выражение (2.33), находим

$$\begin{aligned}\langle \dot{\hat{S}}(t) \rangle_q^t &= \text{SP} \{ \bar{\rho}(t) \sum_n [(P_n - \langle P_n \rangle^t) \dot{F}_n(t) + \dot{P}_n F_n(t)] \} = \\ &= \sum_n (\text{SP} \{ \bar{\rho}(t) P_n \} - \langle P_n \rangle^t) \dot{F}_n(t) + \text{SP} \{ \bar{\rho}(t) iL \hat{S}(t) \} = 0. \quad (2.34)\end{aligned}$$

При выводе последнего соотношения мы учли, что $\bar{\rho}(t)$ и оператор энтропии $\hat{S}(t)$ коммутируют между собой и поэтому

$$\text{SP} \{ \bar{\rho}(t) iL \hat{S}(t) \} = 0.$$

Таким образом, производство энтропии в квазиравновесном состоянии равно нулю. Это означает, что в квазиравновесном состоянии отсутствуют потоки, и такое распределение не может описать неравновесное состояние системы. Суммируя все сказанное выше, можно заметить, что квазиравновесное распределение характеризует ансамбль, в котором имеющиеся термодинамические силы как бы скомпенсированы некоторыми причинами и поэтому термодинамические потоки не развиваются.

Можно встать и на такую точку зрения. Квазиравновесное распределение описывает только что сформированный неравновесный ансамбль частиц, эволюция которого только начинается и поэтому термодинамические потоки еще не развились. Очевидно, что квазиравновесное распределение можно использовать в качестве начального условия для истинного неравновесного распределения, что мы и предполагаем сделать в дальнейшем.

Завершая этот раздел, найдем связь между вторыми функциональными производными от потенциалов $S(t)$ и $\phi(t)$ и корреляционными функциями по квазиравновесному состоянию:

$$\begin{aligned}\frac{\delta \langle P_m \rangle^t}{\delta F_n(t)} &= - \frac{\delta^2 \phi(t)}{\delta F_n(t) \delta F_m(t)} = \\ &= \frac{\delta}{\delta F_n(t)} \text{SP} \{ P_m \exp - \{ \phi(t) + \sum_k P_k F_k(t) \} \}. \quad (2.35)\end{aligned}$$

Сделаем небольшое математическое отступление и вычислим производную по параметру от операторной экспоненты.

Рассмотрим вначале более простой вопрос о разложении экспоненты

$$\exp(A + B)t$$

в степенной ряд. Здесь A и B — не коммутирующие между собой операторы, а t — некоторый параметр. Введем обозначения

$$\exp(A + B)t \equiv D(t) \equiv G(t) \exp(At).$$

Составим уравнение движения для функции $D(t)$:

$$\frac{dD(t)}{dt} = (A + B)D(t) = \frac{dG(t)}{dt} \exp(At) + G(t)A \exp(At). \quad (2.36)$$

Оператор A коммутирует с операторной экспонентой $\exp(At)$. Поэтому второе равенство в выражении (2.36) можно записать в виде

$$(A + B)D(t) = \frac{dG(t)}{dt} \exp(At) + D(t)A.$$

$A + B$ тоже коммутирует с $D(t)$, и поэтому

$$(A + B)D(t) = D(t)(A + B).$$

Подставляя этот результат в формулу (2.36) и сокращая одинаковые члены, получаем

$$\begin{aligned} D(t)B &= \frac{dG(t)}{dt} \exp(At) \\ \text{или} \quad \frac{dG(t)}{dt} &= \exp\{(A + B)t\} B \exp\{-At\}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Учитывая, что $\exp(A + B)t = G(t) \exp(At)$, и используя последнее уравнение, получаем

$$d \ln G(t_1) = \exp(At_1) B \exp(-At_1) dt_1.$$

Интегрируя это дифференциальное уравнение с учетом граничного условия $G(0) = 1$, $\ln G(0) = 0$, получаем

$$G(t) = \exp\left\{\int_0^t \exp(A\lambda) B \exp(-A\lambda) d\lambda\right\}; \quad (2.38)$$

$$\exp\{(A + B)t\} = \exp\left\{\int_0^t \exp(A\lambda) B \exp(-A\lambda) d\lambda\right\} \exp(At).$$

Если оператор B мал (малость оператора понимается как малость соответствующих матричных элементов) и можно обойтись первыми членами разложения, то вместо (2.38) получаем

$$\begin{aligned} G(t) &= 1 + \int_0^t \exp(A\lambda) B \exp(-A\lambda) d\lambda; \quad \exp\{(A+B)t\} = \\ &= \exp(At) + \int_0^t \exp(A\lambda) B \exp(-A\lambda) d\lambda \exp(At). \end{aligned} \quad (2.39)$$

На основании этой формулы выведем правило дифференцирования операторной экспоненты по параметру. Используя определение производной, имеем

$$\begin{aligned} &\frac{d}{d\lambda_2} \exp(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2) = \\ &= \lim_{\Delta\lambda_2 \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta\lambda_2} [\exp(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2 + P_2\Delta\lambda_2) - \exp(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2)]. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Считая, что $P_2\Delta\lambda_2$ есть малый оператор, и полагая $t = 1$, на основании формулы (2.39) получаем

$$\begin{aligned} &\exp(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2 + P_2\Delta\lambda_2) = \exp(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2) + \\ &+ \int_0^1 \exp[(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2)\lambda] P_2\Delta\lambda_2 \exp[-(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2)\lambda] d\lambda. \end{aligned} \quad (2.41)$$

С учетом этого результата в итоге имеем

$$\begin{aligned} &\frac{d}{d\lambda_2} \exp(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2) = \\ &= \int_0^1 \exp[(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2)\lambda] P_2 \exp[-(P_1\lambda_1 + P_2\lambda_2)(\lambda - 1)] d\lambda. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Возвратимся снова к формуле (2.35). Пользуясь выражением (2.42), найдем функциональную производную:

$$\frac{\delta}{\delta F_n(t)} \exp\left(\sum_k P_k F_k(t)\right) =$$

$$= \int_0^1 \exp\left[-\sum_k P_k F_k(t)\tau\right] P_n \exp\left[\sum_k P_k F_k(t)(\tau-1)\right] d\tau. \quad (2.43)$$

Далее, действуя аналогично с учетом того, что

$$\exp(-\phi(t)) = [\text{SP}\{\exp(-\sum_k P_k F_k(t))\}]^{-1},$$

получаем

$$\frac{\delta}{\delta F_n(t)} \exp(-\phi(t)) = \frac{\text{SP}\{P_n \exp(-\sum_k P_k F_k(t))\}}{[\text{SP}\{\exp(-\sum_k P_k F_k(t))\}]^2}.$$

Суммируя последние результаты, получаем выражение для функциональной производной среднего значения базисного оператора:

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta F_n(t)} \text{SP}\{P_m \bar{\rho}(t)\} = \\ & = \langle P_n \rangle^t \langle P_m \rangle^t - \int_0^1 d\tau \text{SP}\{P_m \bar{\rho}(t)^\tau P_n \bar{\rho}(t)^{1-\tau}\}. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Наконец, определяя скалярное двух операторов соотношением

$$\begin{aligned} (P_n, P_m)_q^t &= \int_0^1 d\tau \text{SP}\{(P_m - \langle P_m \rangle^t) \bar{\rho}(t)^\tau (P_n - \langle P_n \rangle^t) \bar{\rho}(t)^{1-\tau}\}, \\ \text{получаем} \quad & \frac{\delta \langle P_m \rangle_q^t}{\delta F_n(t)} = -(P_m, P_n)_q^t. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Заканчивая этот раздел, необходимо подвести некоторые итоги.

Исходя из принципа экстремальности информационной энтропии, построено выражение для квазиравновесного статистического оператора (2.22). Смысл этого распределения состоит в том, что оно описывает только что приготовленный ансамбль неравновесных систем, в котором еще не началась эволюция и не развились потоки.

Ключевым для понимания метода НСО является соотношение (2.6), устанавливающее равенство средних значений базисных операторов P_n , вычисленных с использованием неравновесного и квазиравновесного распределений. Истолковать соотношение (2.6) можно следующим образом. К тому моменту, когда сформировался квазиравновесный ансамбль, единственным набором величин, измеримых в неравновесной системе, уже являлся набор переменных P_n . В дальнейшем эволюция происходит так, что новых медленно меняющихся динамических переменных не появляется, и средние значения $\langle P_n \rangle^t$ операторов P_n медленно эволюционируют благодаря зависимости от времени сопряженных термодинамических сил $F_n(t)$.

Что касается термодинамических сил $F_n(t)$, то они формируются в ходе реальной эволюции системы и будут зависеть от неравновесных процессов, протекающих в системе. Нахождение термодинамических сил $F_n(t)$ будет темой подробного обсуждения в разделе, посвященном линейным релаксационным уравнениям в методе НСО.

Полученные результаты позволяют построить также термодинамику неравновесной системы. Однако до сих пор нам не известен явный вид квазиравновесного распределения, поэтому в следующем разделе мы сформулируем уравнение движения для НСО, что позволит восстановить явный вид квазиравновесного распределения и развить термодинамику неравновесной системы.

2.4 Граничные условия и уравнение Лиувилля для НСО

Рассмотрим неравновесную систему, состояние которой на достаточно больших временах описывается набором макроскопических переменных $\langle P_n \rangle^t$. Как мы уже неоднократно отмечали, это означает, что только эти величины являются измеримыми в этой системе и что сделанное предположение не нарушает общности рассмотрения. Чаше всего набор величин P_n — это набор гидродинамических квазиинтегралов движения, таких, как энергия, дрейфовый импульс, число частиц и т.д. Однако в качестве величин P_n могут выступать и более мелко-структурные переменные, например, числа заполнения квантовых состояний.

Будем предполагать, что в момент времени t_0 , который для удобства будет отнесен на отрицательную бесконечность (конечно, имеется в виду “физическая бесконечность”, т.е. времена

значительно большие, нежели некоторое характерное для данной системы время размешивания, за которое “вымирают” не существенные для дальнейшей эволюции корреляции), приготовлен квазиравновесный ансамбль систем, описываемый квазиравновесным распределением $\bar{\rho}(t)$.

Сформулируем начальное условие для неравновесного статистического оператора $\rho(t)$. Будем предполагать, что в момент времени t_0 равновесный и квазиравновесный статистический операторы совпадают.

Сформулируем теперь условие, позволяющее записать неравновесный статистический оператор в виде некоторого функционала от квазиравновесного распределения. Мы уже отмечали, что квазиравновесный статистический оператор $\bar{\rho}(t)$ не удовлетворяет уравнению Лиувилля и под действием оператора эволюции будет трансформироваться в отличие от неравновесного распределения $\rho(t)$, которое является интегралом движения.

Будем считать, что если приготовить квазиравновесное распределение, а затем предоставить системе возможность эволюционировать, то квазиравновесное распределение $\bar{\rho}(t)$ через некоторое время, порядка времени размешивания, трансформируется в неравновесное распределение $\rho(t)$.

На языке математики это последнее условие и сформулированное выше граничное условие для НСО с учетом введенных ранее определений (2.2-2.4) можно записать в виде

$$\lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \exp(it_1 L) \bar{\rho}(t + t_1, 0) = \lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \exp(it_1 L) \rho(t + t_1, 0). \quad (2.46)$$

Уравнение (2.46) не только позволяет выразить НСО $\rho(t)$ через квазиравновесное распределение $\bar{\rho}(t)$, но и вносит необратимость в поведение величины $\rho(t)$. Действительно, достаточно в этом уравнении устремить t_1 к $+\infty$, чтобы теория описывала не возрастание, а убывание энтропии в системе. Причина этого понятна. В уравнении (2.46) квазиравновесное распределение, сформированное в момент времени $t_0 = -\infty$, в ходе эволюции трансформируется в неравновесное распределение при $t > t_0$. Иначе говоря, направление спонтанно текущего процесса задано и меньшему значению времени соответствует более упорядоченное состояние. Если положить $t_0 = +\infty$, то система с течением времени будет переходить из менее упорядоченного в

более упорядоченное состояние, что и соответствует уменьшению энтропии с течением времени. Применяя теорему Абеля, согласно которой

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} f(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 \exp(\varepsilon t) f(t) dt, \quad (2.47)$$

если этот предел существует, перепишем уравнение (2.46) в следующем виде:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 \exp(\varepsilon t_1) \bar{\rho}(t + t_1, t_1) dt_1 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 \exp(\varepsilon t_1) \rho(t + t_1, t_1) dt_1. \quad (2.48)$$

Уравнение (2.48) допускает интересную интерпретацию. По существу, формула (2.48) утверждает, что сглаженные (усредненные) по достаточно большому промежутку времени статистические операторы $\rho(t + t_1, t_1)$ и $\bar{\rho}(t + t_1, t_1)$ равны между собой. Часто сглаживание, определяемое формулой (2.48), называют взятием инвариантной части. Очевидно, что $\rho(t + t_1, t_1) = \rho(t)$, поэтому

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_{-\infty}^0 \exp(\varepsilon t_1) \rho(t + t_1, t_1) dt_1 = \rho(t). \quad (2.49)$$

Тогда из уравнений (2.48), (2.49) следует, что в ходе эволюции квазиравновесное распределение трансформируется в неравновесное распределение. В этом, собственно, и состоит физический смысл уравнения (2.48).

Интегрируя правую часть уравнения (2.48) по частям, получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \bar{\rho}(t + t_1, 0) &= \\ &= \rho(t, 0) - \lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \exp(\varepsilon t_1) \rho(t + t_1, t_1) - \\ &- \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL \right) \rho(t + t_1, 0). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Потребуем, чтобы последний интеграл в формуле (2.50) обращался в нуль. Это требование выполняется автоматически, если $\rho(t, 0)$ является интегралом движения. В действительности, как мы выясним чуть позже, $\rho(t, 0)$ не является интегралом уравнения Лиувилля в строгом смысле этого слова, но то выражение для $\rho(t, 0)$, которое мы получим, обеспечивает равенство нулю интеграла

$$\int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL \right) \rho(t + t_1, 0) = 0. \quad (2.51)$$

Далее, $\lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \exp(\varepsilon t_1) \rho(t + t_1, t_1) = 0$, поскольку величина ε в этой формуле является конечной и должна стремиться к нулю после выполнения термодинамического предела и вычисления средних. Поэтому выражение (2.50) по существу является определением неравновесного статистического оператора:

$$\rho(t, 0) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \bar{\rho}(t + t_1, 0). \quad (2.52)$$

Найдем теперь уравнение движения, которому удовлетворяет НСО (2.52). Для этого продифференцируем уравнение (2.52) по времени t :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \frac{d}{dt} \bar{\rho}(t + t_1, 0) = \\ &= \varepsilon \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \bar{\rho}(t + t_1, 0) \Big|_{-\infty}^0 - \varepsilon \rho(t, 0) - iL\rho(t). \end{aligned} \quad (2.53)$$

Учитывая, что при $t \rightarrow -\infty$ $\exp \varepsilon t_1 \rightarrow 0$, получаем уравнение Лиувилля, содержащее бесконечно малый источник в правой части:

$$\frac{\partial \rho(t, 0)}{\partial t} + iL\rho(t, 0) = -\varepsilon(\rho(t, 0) - \bar{\rho}(t, 0)). \quad (2.54)$$

Необходимо отметить, что равенство нулю выражения (2.51) выполняется, в чем легко убедиться, если вспомнить формулу (2.48).

Следует сказать несколько слов о смысле бесконечно малых источников в правой части уравнения движения НСО (2.54).

Как известно, уравнение Лиувилля (1.30) является обратимым во времени уравнением. В то же самое время мы хорошо знаем, что в реальных системах имеется спонтанное нарушение симметрии динамических уравнений относительно операции обращения времени. Таким образом, в исправленных с учетом второго закона термодинамики динамических уравнениях должно быть снято вырождение состояний, связанное с симметрией относительно операции обращения времени.

Более последовательно интерпретировать возникновение источников в правой части уравнения (2.54) в духе идеологии квазисредних Н.Н. Боголюбова. В кратком изложении суть этой идеологии состоит в том, что вырождение состояний может радикальным образом сказаться на вычислении средних. Поэтому если состояние системы вырождено, то необходимо ввести некий дополнительный член в гамильтониан системы, заменив, например, $H \rightarrow H + \varepsilon V$, где ε —параметр, который после вычисления средних необходимо устремить к нулю, а V —некоторый оператор, снимающий вырождение системы. Средние, в которых после их вычисления параметр, снимающий вырождение системы, необходимо стремиться к нулю, Н.Н. Боголюбов назвал квазисредними.

Очевидно, что с этих позиций все средние, которые вычисляются при использовании метода НСО, являются квазисредними, а член $-\varepsilon(\rho(t, 0) - \bar{\rho}(t, 0))$, снимающий вырождение уравнения Лиувилля относительно операции обращения времени, в некотором идеализированном виде учитывает контакт системы с термостатом, приводящий к релаксации неравновесного распределения, если систему предоставить самой себе. Тогда величина ε — может быть интерпретирована как обратное время релаксации неравновесного распределения к квазиравновесному.

2.5 Линейные релаксационные уравнения в методе НСО

Практическое решение задач с использованием метода НСО начнем с наиболее простого случая, когда слабонеравновесное состояние системы можно описать в рамках гидродинамического подхода набором средних значений термодинамических координат $\langle P_n \rangle^t$ или набором сопряженных им термодинамических сил $F_n(t)$ (2.31).

Рассмотрим для такой системы задачу определения спектра гидродинамических возбуждений. Иначе говоря, поставим задачу определения времен затухания связанных флуктуаций средних значений $\delta\langle P_n \rangle^t = \langle P_n \rangle^t - \langle P_n \rangle_0^t$, где $\langle P_n \rangle_0^t = \text{SP}\{P_n \rho_0\}$, ρ_0 — равновесное распределение Гиббса. Поскольку неравновесность является слабой, естественно предположить, что система уравнений, описывающая связанную релаксацию отклонений $\delta\langle P_n \rangle^t$, должна быть линейной.

Для построения линейных релаксационных уравнений относительно величин $\delta\langle P_n \rangle^t$ необходимо получить линейные разложения статистических операторов $\bar{\rho}(t, 0)$, $\rho(t, 0)$.

Произведем вначале разложение квазиравновесного статистического оператора $\bar{\rho}(t, 0)$. Для упрощения записи примем следующее соглашение: величины P , $\langle P \rangle^t$, $F(t)$ будем понимать как вектор-столбцы с компонентами P_n , $\langle P_n \rangle^t$, $F_n(t)$ соответственно. Тогда квазиравновесное распределение (2.22) можно записать в виде

$$\bar{\rho}(t) = \exp(-\hat{S}(t, 0)), \quad \hat{S}(t, 0) = \phi(t) + P^+ F(t). \quad (2.55)$$

Производя разложение $\hat{S}(t, 0)$, очевидно имеем

$$\begin{aligned} \hat{S}(t, 0) &= \hat{S}_0 + \delta\hat{S}(t, 0); \quad \delta\hat{S}(t, 0) = \delta\phi(t) + P^+ \delta F(t); \\ \delta\phi(t) &= \ln \text{SP}\{\exp[-P^+(F_0 + \delta F(t))]\} - \ln \text{SP}\{\exp[-P^+ F_0]\}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Величины, отмеченные индексом "0" внизу, относятся к равновесной системе.

Для того чтобы найти приращение функционала $\delta\phi(t)$, необходимо произвести разложение операторной экспоненты в последнем из равенств выражения (2.56) по малому параметру $P^+ \delta F(t)$.

Используя формулу (2.39) для разложения операторной экспоненты и учитывая, что под знаком шпура операторные экспоненты можно циклически переставить, получаем

$$\delta\phi(t) = -\text{SP}\{P^+ \rho_0\} \delta F(t), \quad \rho_0 = \exp(P^+ F_0). \quad (2.57)$$

Подставляя результат (2.57) во второе равенство выражения (2.56), получаем

$$\delta\hat{S}(t) = -\Delta P^+ \delta F(t), \quad \Delta P^+ = P^+ - \text{SP}\{p^+ \rho_0\}. \quad (2.58)$$

Пользуясь этим представлением, выражение (2.55) для квазиравновесного распределения можно записать в виде

$$\bar{\rho}(t) = \exp[-\hat{S}_0 - \delta\hat{S}(t, 0)]. \quad (2.59)$$

Производя вновь разложение операторной экспоненты (2.59) с использованием формулы (2.39), получаем

$$\bar{\rho}(t) = \rho_0 - \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \Delta P^+ \rho_0^{1-\tau} \delta F(t). \quad (2.60)$$

Произведем теперь аналогичное разложение неравновесного статистического оператора $\rho(t, 0)$. Интегрируя это уравнение по частям, получаем

$$\rho(t) = \bar{\rho}(t) - \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \bar{\rho}(t + t_1, 0). \quad (2.61)$$

Подставим теперь в уравнение (2.61) полученный ранее результат для разложения квазиравновесного распределения (2.60). В итоге, выполняя простые преобразования, получаем

$$\begin{aligned} \rho(t) = & \rho_0 - \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \Delta P^+ \rho_0^{1-\tau} \delta F(t) + \\ & + \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \exp(iLt_1) \times \\ & \times \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \{ \Delta \dot{P}^+ \delta F(t + t_1) + \Delta P^+ \delta \dot{F}(t + t_1) \} \rho_0^{1-\tau}. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Выражение (2.62) позволяет решить поставленную задачу и получить систему линейных релаксационных уравнений для флуктуаций термодинамических параметров $\delta\langle P_n \rangle^t$. Для этого необходимо лишь воспользоваться условием (2.6):

$$\langle P_n \rangle^t = \text{SP} \{ P_n \rho(t, 0) \} = \text{SP} \{ P_n \bar{\rho}(t, 0) \}.$$

Однако более удобная и красивая запись этих уравнений получается, если перейти к фурье-представлению. Определим фурье-трансформы величин $\delta\langle P_n \rangle^t$, $\delta\rho(t) = \rho(t) - \rho_0$, $\delta\bar{\rho}(t) = \bar{\rho}(t) - \rho_0$, $\delta F(t)$ следующими соотношениями:

$$\begin{aligned}\delta\langle P \rangle^t &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} d\omega \exp(-i\omega t) \delta\langle P \rangle^\omega; \\ \delta F(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} d\omega \exp(-i\omega t) \delta\langle F(\omega) \rangle; \\ \delta\rho(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} d\omega \exp(-i\omega t) \delta\rho(\omega); \\ \delta\bar{\rho}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2\pi} d\omega \exp(-i\omega t) \delta\bar{\rho}(\omega).\end{aligned}\tag{2.63}$$

Тогда, используя очевидное соотношение

$$\delta\langle P \rangle^\omega = \text{SP}\{P\delta\bar{\rho}(\omega)\} = \text{SP}\{P\delta\rho(\omega)\},\tag{2.64}$$

из первой части равенства сразу получаем важный результат:

$$\delta\langle P \rangle^\omega = -(P, P^+) \delta F(\omega); (P, P^+) = \int_0^1 d\tau \langle \Delta P \Delta P^+ (i\hbar\beta\tau) \rangle.\tag{2.65}$$

Далее, используя определения $\delta\rho(t)$ и $\delta\bar{\rho}(t)$, получаем

$$\begin{aligned}\delta\rho(\omega) &= \delta\bar{\rho}(\omega) + \int_{-\infty}^0 \exp[(\varepsilon - i\omega)t_1] \exp(iLt_1) \times \\ &\times \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \Delta(\dot{P}^+ - i\omega P^+) \rho^{1-\tau} \delta F(\omega).\end{aligned}\tag{2.66}$$

Если в этом выражении провести интегрирование по t_1 , тогда вместо (2.66) получается простое выражение для $\delta\rho(\omega)$, удобное для практических приложений:

$$\delta\rho(\omega) = \delta\bar{\rho}(\omega) + \int_0^1 d\tau \frac{1}{\varepsilon - i\omega + iL} \rho_0^\tau \Delta(\dot{P}^+ - i\omega P^+) \rho^{1-\tau} \delta F(\omega).\tag{2.67}$$

В этом выражении оператор iL , стоящий в знаменателе, понимается как некоторый бесконечный ряд.

Теперь можно построить линейные релаксационные уравнения. Из общих соображений ясно, что во временном представлении такие уравнения при учете запаздывания должны иметь вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta \langle P \rangle^t = \int_{-\infty}^t T(t - t_1) \delta \langle P \rangle_1^t dt_1, \quad (2.68)$$

где $T(t - t_1)$ — некоторое ядро. Аналогичные уравнения можно записать и для отклонений $\delta F(t)$.

Уравнения типа (2.68) легко получить из условия

$$\text{SP}\{P \delta \bar{\rho}(\omega)\} - \text{SP}\{P \delta \rho(\omega)\} = 0.$$

Подставляя полученные ранее результаты для $\delta \rho(\omega)$ и $\delta \bar{\rho}(\omega)$, имеем

$$\int_0^1 d\tau \text{SP}\{P \frac{1}{\varepsilon - i\omega + iL} \rho_0^\tau (\Delta \dot{P}^+ - i\omega P^+) \rho_0^{1-\tau}\} F(\omega) = 0. \quad (2.69)$$

Вводя для сокращения записи корреляционные функции

$$\begin{aligned} (A, B)^\omega &= \int_0^1 \text{SP}\{\Delta A \frac{1}{\varepsilon - i\omega + iL} \rho_0^\tau \Delta B \rho_0^{1-\tau}\} = \\ &= \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp[(\varepsilon - i\omega)t_1] (A, B(t_1)), \end{aligned} \quad (2.70)$$

получаем уравнение для отклонений термодинамических сил $\delta F(\omega)$:

$$i\omega(P, P^+)^\omega - (P, \dot{P}^+)^\omega \delta F(\omega) = 0. \quad (2.71)$$

Необходимо напомнить, что уравнение (2.71) — матричное и величина $\delta F(\omega)$ является вектор-столбцом.

Для дальнейшего анализа удобно ввести так называемую транспортную матрицу

$$\bar{T}(\omega) = \frac{1}{(P, P^+)^\omega} (P, \dot{P}^+)^\omega. \quad (2.72)$$

Тогда система линейных релаксационных уравнений принимает простой вид

$$(i\omega - \bar{T}(\omega)) \delta F(\omega) = 0. \quad (2.73)$$

Совершенно аналогичное уравнение можно получить и для величин $\delta\langle P \rangle^\omega$. Для этого необходимо, пользуясь уравнением $\delta\langle P \rangle^\omega = -(P, P^+)\delta F(\omega)$ – см. формулу (2.65), выразить $\delta F(\omega)$ через $\delta\langle P \rangle^\omega$ и подставить этот результат в уравнение (2.72). Тогда дисперсионное уравнение для $\delta\langle P \rangle^\omega$ будет иметь вид

$$\begin{aligned} (i\omega - T(\omega)\delta F(\omega) &= 0; \\ \bar{T}(\omega) &= \frac{1}{(P, P^+)}T(\omega)(P, P^+). \end{aligned} \quad (2.74)$$

Записанные выше уравнения (2.73) и (2.74) позволяют решить задачу о связанной релаксации гидродинамических возбуждений в слабонеравновесной системе. Поскольку система уравнений (2.73) [или (2.74)] является однородной, то спектр элементарных возбуждений ищется из условия равенства нулю детерминанта системы:

$$\det|T(\omega) - i\omega| = 0. \quad (2.75)$$

Естественно, более правильным при решении такой задачи является переход к нормальным координатам. Нормальные координаты вводятся таким образом, чтобы в новых переменных транспортная матрица была диагональной.

Многочисленные примеры рассмотрения коллективных гидродинамических возбуждений в многочастичных системах приведены в монографии Д. Форстера [12]. По этой причине здесь мы не будем обсуждать конкретные системы, а ограничимся лишь общим рассмотрением, пригодным для любых систем.

Определим матричную функцию Грина релаксационных уравнений (2.74), (2.73) соотношениями

$$\begin{aligned} \{T(\omega) - i\omega + \varepsilon\}G(\omega) &= 1; \\ \{\bar{T}(\omega) - i\omega + \varepsilon\}\bar{G}(\omega) &= 1. \end{aligned} \quad (2.76)$$

Явное определение функций Грина $\bar{G}(\omega)$ через корреляционные функции $(P, P^+)^\omega$ и (P, P^+) может быть легко получено, если воспользоваться определением для $\bar{T}(\omega)$ (2.72). Выполняя интегрирование по частям в числителе формулы (2.72), получаем

$$\bar{T}(\omega) = \frac{1}{(P, P^+)^\omega} \{(P, P^+) + i(\omega + i\varepsilon)(P, P^+)^\omega\}. \quad (2.77)$$

Подставляя этот результат в выражение (2.76), получаем

$$\overline{G}(\omega) = \frac{1}{(P, P^+)} (P, P^+)^\omega. \quad (2.78)$$

Аналогично определяется и функция $G(\omega)$:

$$G(\omega) = (P, P^+)^\omega \frac{1}{(P, P^+)}. \quad (2.79)$$

Из определения (2.76) следует, что введенные функции Грина (2.78), (2.79) являются действительно функциями Грина релаксационных уравнений в строгом смысле этого слова, а их полюса совпадают со спектром нормальных мод системы.

Теперь можно подвести некоторые итоги и наметить дальнейшие шаги решения поставленной задачи определения спектра гидродинамических возбуждений в системе, состояние которой определяется набором динамических параметров P_n .

Полученные выше результаты решают скорее формальную задачу, поскольку явное вычисление полюсов функций Грина (2.78), (2.79) представляет собой достаточно сложную самостоятельную проблему.

Обычно для определения полюсов функции Грина используются либо метод массового оператора [13], либо методы, основанные на диаграммной технике. Следует отметить, что использование диаграммной техники для вычисления функций Грина, входящих в кинетические коэффициенты, приводит, на наш взгляд, к неоправданному усложнению теории. Кроме того, ясно, что все результаты, которые можно получить с помощью диаграммной техники, можно получить и с помощью метода массового оператора, в то время как обратное утверждение является неверным.

Здесь мы продемонстрируем другой метод анализа функций Грина, который известен как метод Мори [8].

Объединение метода НСО для построения статистического оператора и обобщенных релаксационных уравнений с методом проекционных операторов Мори для вывода уравнений движения корреляционных функций или уравнений движения операторов динамических величин позволяет говорить о создании нового метода решения задач физической кинетики, основанного на последовательном использовании идеологии проекционных операторов.

2.6 Метод проекционных операторов Мори

Как следует из приведенных выше результатов, исследование динамики гидродинамических флуктуаций приводит к проблеме вычисления корреляционных функций базисных операторов, т. е. динамических переменных, измеримых с одной стороны, а с другой – достаточных для описания существа рассматриваемых физических явлений. Вычисление этих корреляционных функций является сложной самостоятельной проблемой. По существу, мы продвинулись вперед только в том смысле, что нам удалось свести задачу о релаксации в слабонеравновесной системе к исследованию корреляционных функций, определенных для равновесного состояния.

Принципиальная возможность такого сведения, или, иначе, возможность выразить кинетические коэффициенты слабонеравновесной системы через равновесные корреляционные функции, хорошо известна и является утверждением флуктуационно-диссипационной теоремы (ФДТ).

Физическая причина справедливости ФДТ кроется в том, что микроскопические процессы, вызывающие релаксацию в неравновесной системе и рассасывание флуктуаций в равновесной системе, одни и те же.

Теперь нужно сделать следующий шаг и разработать процедуру вычисления равновесных корреляционных функций операторов, входящих в базисный набор. По существу это несколько иная постановка той же задачи, что уже обсуждалась в разделе 1.4, где мы анализировали причины, по которым оказывается удобным введение операторов проектирования.

Существует много различных определений проекционных операторов, которые используются для построения уравнений движения динамических переменных. Мы начнем знакомство с техникой операторов проектирования с методики, предложенной Мори (см. работу [8]).

Метод операторов проектирования Мори исходит из простой идеи, что любой динамический оператор $A(t)$ можно разделить на две составляющих: одна из них будет выражаться через базисные операторы и c -числовые функции, а другая часть будет представлять остаток:

$$\begin{aligned} A(t) &= \mathcal{P}A(t) + QA(t), \quad Q = (1 - \mathcal{P}); \\ \mathcal{P}A(t) &= (A(t), P^+)(P, P^+)^{-1}P, \quad \mathcal{P}^2 = \mathcal{P}. \end{aligned} \quad (2.80)$$

Скалярное произведение двух операторов определено так же, как и раньше [см. формулу (2.65)]:

$$(A, B) = \int_0^1 d\tau \text{SP}\{\Delta A \rho_0^\tau \Delta B \rho_0^{1-\tau}\}. \quad (2.81)$$

Совершенно ясно, что такое разделение является точным и его можно произвести всегда. Весь смысл разделения состоит в том, что операторы $\mathcal{P}A(t)$ и $QA(t)$ имеют совершенно разный характер временной зависимости. Операторы P и P^+ являются квазиинтегралами движения, т.е. почти сохраняющимися величинами, и меняются во времени благодаря лишь относительно слабым возмущениям основного гамильтониана. Что касается величины $QA(t)$, то она, наоборот, быстро осциллирует с характерным для атомных масштабов периодом. Именно этот факт позволяет разделить медленную эволюцию оператора и быстрые осцилляции, которые могут определять лишь релаксационные частоты.

Следует сказать несколько слов о том, какой смысл вкладывается в слова “медленная эволюция” и “быстрая эволюция” операторов. Дело в том, что уравнение движения для корреляционной функции получается из операторного уравнения, если все его члены умножить справа на некоторый, не зависящий от времени оператор и затем вычислить среднее по равновесному состоянию. Поэтому поведение оператора и поведение корреляционных функций оказываются сопоставимыми.

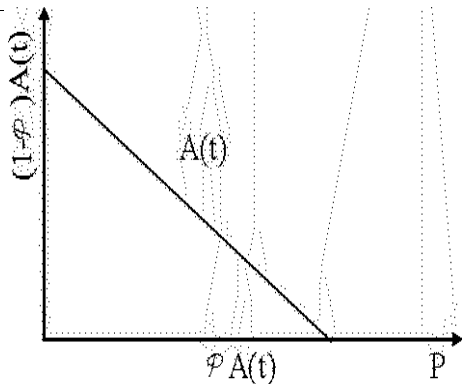


Рис.6. Геометрический смысл оператора проектирования

Смысл оператора проектирования очень легко понять, если воспользоваться геометрической аналогией, представленной на рис. 6 для случая, когда имеется лишь один оператор в наборе P . Используя определение оператора проектирования (2.80), легко доказать, что выполняется важнейшее условие проектирования вектора на оси ортогонального базиса: операторы $\mathcal{P}A(t)$ и $(1 - \mathcal{P}A(t))$

ортогональны в смысле скалярного произведения (2.81):

$$(\mathcal{P}A(t), (1 - \mathcal{P})A^+(t)) = 0. \quad (2.82)$$

Для доказательства соотношения (2.82) рассмотрим действие оператора проектирования на сопряженный оператор $A^+(t)$. Используя определение оператора проектирования Мори (2.80), получаем

$$\begin{aligned} \mathcal{P}A^+(t) &= (\mathcal{P}A(t))^+ = \left((A(t), P^+) \frac{1}{(P, P^+)} P \right)^+ = \\ &= P^+ \frac{1}{(P, P^+)} (A(t), P^+)^+ = P^+ \frac{1}{(P, P^+)} (P, A^+(t)). \end{aligned} \quad (2.83)$$

Последнее равенство в формуле (2.83) получается немедленно, если вспомнить, что $\text{SP}\{AB\}^+ = \text{SP}\{B^+A^+\}$. Теперь доказательство соотношения (2.82) сводится просто к учету формулы (2.83) и выполнению алгебраических преобразований в выражении (2.82).

Необходимо подчеркнуть, что оператор Q также является идемпотентным проекционным оператором и для него выполняется условие $Q^2 = Q$.

Рассмотрим уравнение движения для оператора P , принадлежащего набору базисных операторов:

$$\frac{d}{dt}P(t) = iLP(t). \quad (2.84)$$

Подействуем на это уравнение оператором $Q = (1 - \mathcal{P})$. Поскольку оператор $(1 - \mathcal{P})$ не зависит от времени, его можно переставить с оператором дифференцирования по времени. Вводя обозначение $QP(t) = (1 - \mathcal{P})P(t) = P'(t)$, получаем

$$\frac{d}{dt}P'(t) = QiL(1 - \mathcal{P})P(t) + QiLPP(t). \quad (2.85)$$

Для упрощения формул удобно ввести обозначение $\mathcal{P}P(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}P = \Theta(t)P$:

$$\Theta(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}. \quad (2.86)$$

С учетом этих определений уравнение (2.85) можно переписать в виде

$$\frac{d}{dt}P'(t) - (1 - \mathcal{P})iLP'(t) = \Theta(t)(1 - \mathcal{P})\dot{P}(t). \quad (2.87)$$

Уравнение (2.87) может быть легко проинтегрировано. Для этого умножим его слева на операторную экспоненту $\exp\{-(1 - \mathcal{P})iLt\}$. Тогда первые два члена в уравнении (2.87) могут быть объединены в один, и интегрирование в пределах от 0 до t дает

$$P' = \int_0^t dt_1 \Theta(t_1) \exp\{(1 - \mathcal{P})iL(t - t_1)\}(1 - \mathcal{P})\dot{P}. \quad (2.88)$$

Этот результат носит промежуточный характер и будет использован несколько позже.

Рассмотрим теперь уравнение движения для корреляционной функции $\Theta(t)$ (2.86). Используя вновь соотношение

$$iLP(t_1) = iLPP(t_1) + iL(1 - \mathcal{P})P(t_1), \quad (2.89)$$

получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt_1}\Theta(t_1) &= \left(\frac{d}{dt_1}P(t_1), P^+\right)(P, P^+)^{-1} = \\ &= (\dot{P}, P^+(-t_1))(P, P^+)^{-1} = (\mathcal{P}\dot{P}, P^+(-t_1))(P, P)^1 + \\ &+ ((1 - \mathcal{P})\dot{P}, P^+(-t_1))(P, P^+)^{-1}. \end{aligned} \quad (2.90)$$

или

$$\frac{d}{dt_1}\Theta(t_1) = i\Omega\Theta(t_1) + ((1 - \mathcal{P})\dot{P}, P^+(-t_1))(P, P^+)^{-1}, \quad (2.91)$$

где $i\Omega$ —так называемая матрица частот, $i\Omega = (\dot{P}, P^+)(P, P^+)^{-1}$.

Рассмотрим скалярное произведение $((1 - \mathcal{P})\dot{P}, P^+(-t_1))$. Поскольку для произвольных операторов C и B выполняется равенство $((1 - \mathcal{P})C, \mathcal{P}B^+) = 0$, то скалярное произведение можно записать в виде $((1 - \mathcal{P})\dot{P}, (1 - \mathcal{P})P^+(-t_1))$. Вспомогая теперь результат (2.88), запишем уравнение движения для корреляционной функции в виде

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\Theta(t) &= i\Omega\Theta(t) + \\ &+ \int_0^{-t} dt_1 ((1 - \mathcal{P})\dot{P}, (\exp\{-i(1 - \mathcal{P})L(t + t_1)\}(1 - \mathcal{P})\dot{P})^+) \times \\ &\times \Theta(t_1)^+(P, P^+)^{-1}. \end{aligned} \quad (2.92)$$

Рассмотрим корреляционную функцию

$$\Theta(t_1)^+ = \frac{1}{(P, P^+)^+} \int_0^1 \text{SP}\{P(t_1)\rho_0^\tau P^+ \rho_0^{1-\tau}\}^+.$$

Учитывая свойства симметрии корреляционных функций при операции эрмитового сопряжения и приведенное выше выражение, получаем

$$\Theta(t_1)^+ = \frac{1}{(P, P^+)} (P(-t_1), P^+) d\tau.$$

Наконец, сделаем замену переменных в интеграле, вводя новую переменную $s = t_1 + t$, и определим величину случайной силы f соотношением $f = (1 - \mathcal{P})\dot{P}$. С учетом всех сделанных выше замечаний вместо уравнения (2.92) получаем

$$\frac{d}{dt}\Theta(t) = i\Omega\Theta(t) - \int_0^t ds(f, f^+(-s)) \frac{1}{(P, P^+)} \Theta(t-s). \quad (2.93)$$

Если учесть, что $\Theta(t) = (P(t), P^+)(P, P^+)^{-1}$, то можно легко получить и уравнение движения динамической переменной $P(t)$:

$$\frac{d}{dt}P(t) = i\Omega P(t) - \int_0^t ds \Sigma(s) P(t-s), \quad (2.94)$$

где $\Sigma(s)$ —так называемая функция памяти, которая учитывает предысторию развития системы на времена $0 < s < t$:

$$\Sigma(s) = (f, f^+(-s))(P, P^+)^{-1}. \quad (2.95)$$

Теперь можно подвести некоторые итоги и обсудить физический смысл полученных результатов. По своему виду уравнения (2.93), (2.94) напоминают уравнения Ланжевена для броуновской частицы и описывают немарковскую динамику исследуемых величин P_n .

Важно подчеркнуть, что временная эволюция функции памяти

$$\begin{aligned} \Sigma(s) &\sim (f, f^+(-s)) = \\ &= \int_0^1 d\tau \text{SP}\{(1 - \mathcal{P})\dot{P}\}\rho_0^\tau [\exp\{-(1 - \mathcal{P})iLs\}(1 - \mathcal{P})\dot{P}]^+ \rho_0^{1-\tau} \} \end{aligned}$$

является негамильтоновой и определяется лишь частью оператора Гамильтона, из которой исключены с помощью оператора проектирования Q члены, определяющие медленную эволюцию динамических переменных.

Отметим, что произведенное выделение быстро изменяющегося ядра интегральных уравнений (2.93), (2.94) произведено точно. До сих пор не делалось никаких предположений о слабости взаимодействия в системе.

Наконец, обсудим смысл использования *тождественных* преобразований, которые мы выполнили при получении уравнений (2.93), (2.94). Это представляется необходимым сделать уже сейчас, поскольку у читателей наверняка давно созрел “простой” вопрос: какой смысл заниматься тождественными преобразованиями динамических уравнений, вводя операторы проектирования, поскольку при этом ничего нового получить не может?

На самом деле вопрос достаточно сложный, и для ответа на него вновь придется обратиться к проблеме описания систем, демонстрирующих необратимое поведение, которая уже обсуждалась в главе 1.

Представляется разумным несколько упростить задачу, рассмотрев ситуацию марковского предела, которая возникает, если считать, что коррелятор случайных сил (2.95) имеет δ -образную временную зависимость. В случае рассмотрения, например, электропроводности такая ситуация возникает, если характерное время взаимодействия частиц при столкновении много меньше времени между столкновениями (напомним читателю, что кинетическое уравнение Больцмана для случая газа малой плотности также является марковским уравнением).

Подставляя в выражение (2.94) значение $\Sigma(s) = \Gamma' \delta(s)$, получаем уравнение движения оператора в марковском пределе

$$\frac{d}{dt}P(t) = i\Omega' P(t) - \Gamma P(t). \quad (2.94a)$$

При получении этого выражения мы выделили действительную и мнимую части Γ' :

$$\Gamma' = i\delta\Omega + \Gamma, \quad \Omega' = \Omega + \delta\Omega.$$

Смысл уравнения (2.94a) очевиден. Если $\Gamma = 0$, то динамическая величина $P(t)$ осциллирует с характерной частотой Ω' . Если величина $\Gamma \neq 0$, то на прецессию накладывается затухание и величина Γ имеет смысл обратного времени затухания.

Таким образом, в этом разделении динамического уравнения на член, описывающий прецессию, и член, описывающий затухание, и состоит основной смысл использования операторов проектирования.

Наличие члена, описывающего затухание динамической переменной, связано со слабой устойчивостью системы. Действительно, если говорить на языке классической физики, то слабая устойчивость означает, что фазовые точки, находящиеся сколь угодно близко друг от друга, с течением времени разбегаются. Поэтому мы не можем прогнозировать поведение фазовой точки точно, а можем лишь сформулировать некое соотношение неопределенности (мы не знаем точно, где "вынырнет" в следующий момент фазовая точка, а можем указать лишь область, где она появится).

Та же самая ситуация на квантовом языке выглядит несколько иначе. Если спектр элементарных возбуждений характеризуется действительным значением энергии или частоты, то элементарное возбуждение хорошо определено и существует в неизменном виде сколь угодно долго. Такая система не является диссипативной. Если же элементарное возбуждение хорошо определить не удастся и в спектре элементарных возбуждений есть мнимая часть, то возникает некий аналог соотношения неопределенностей, как и в классической системе, только теперь это соотношение неопределенностей связано с тем, что выделить подсистему из окружения не удалось, система находится в смешанном состоянии и является частью некоторой другой системы. По этой причине фазовая поверхность постоянной энергии размывается в некий слой толщиной ΔE , и мы не можем точно указать значение энергии системы, а это означает, как уже указывалось ранее, потерю информации о системе, а следовательно, её необратимое поведение.

Вернемся вновь к дальнейшему анализу уравнений движения, полученных методом проекционных операторов Мори.

Наиболее просто уравнения (2.93), (2.94) выглядят, если, выполнив преобразования Лапласа, записать их для лапласовских образов функций $\Theta(t)$ и $P(t)$. Отсылая читателей за подробностями к специальной литературе (см. [14]), приведем лишь основные соотношения, которые необходимы для выполнения преобразований Лапласа уравнений (2.93), (2.94).

Прямое и обратное преобразования Лапласа функции $f(x)$ определяются выражениями

$$\begin{aligned}
f(s) &= \int_0^\infty f(x)e^{-sx} dx; \\
f(x) &= \frac{1}{2\pi i} \int_{C-i\infty}^{C+i\infty} f(s)e^{sx} dx.
\end{aligned} \tag{2.96}$$

Во второй формуле (2.96) интегрирование ведется вдоль линии на комплексной плоскости s , для которой $\operatorname{Re} s = C$.

Для преобразования уравнения (2.93), (2.94) нам потребуются еще формулы преобразований Лапласа для производной функции $f'(x)$ и для свертки двух функций:

$$g(x) = \int_0^x ds f_1(s) f_2(x-s).$$

Приведем эти формулы без доказательства [14]:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dx e^{-sx} f'(x) &= s f(s) - f(0); \\
g(s) &= f_1(s) f_2(s).
\end{aligned} \tag{2.97}$$

Теперь можно записать и результат, который получается, если применить соотношения (2.96), (2.97) и произвести преобразование Лапласа уравнений (2.93), (2.94). После простых преобразований получаем

$$\Theta(z) = \frac{\Theta(0)}{z - i\Omega + \Sigma(z)}; \tag{2.98}$$

$$P(z) = \frac{P(0)}{z - i\Omega + \Sigma(z)}; \tag{2.99}$$

$$\Sigma(z) = \int_0^\infty dt e^{-zt} (f, [f(-t)]^+) (P, P^+)^{-1}. \tag{2.100}$$

Полученный результат, по существу, не нуждается в комментарии. Действительно, по структуре выражение (2.98) очень напоминает Фурье-образ автокорреляционной функции, который получается в стандартной схеме записи уравнений движения для функций Грина с последующим использованием метода массового оператора, а величины Ω и Σ соответствуют действительной и мнимой частям массового оператора.

Точно так же, как и в случае метода массового оператора, можно произвести разложение корреляционной функции в цепную дробь. Для этого достаточно с функцией $\Sigma(z)$ проделать преобразования, приведшие нас от формулы (2.86) к формуле (2.98). Таким образом, мы “спустимся на этаж ниже”. Этот “спуск” на этаж ниже на самом деле означает учёт более тонких корреляций в системе и естественно может быть продолжен дальше. Фактически получается, что при этом подходе бесконечная цепочка зацепляющихся уравнений записывается в виде разложения в цепную дробь.

Практическая польза подхода, основанного на применении проекционных операторов Мори для вычисления функций Грина, состоит в том, что для функции памяти $\Sigma(z)$ при правильном выборе динамических переменных сразу получается выражение, содержащее взаимодействие по крайней мере во второй степени. По этой причине при вычислении кинетических коэффициентов в борновском приближении теории рассеяния сразу можно опустить взаимодействие с рассеивателями (фононами, примесями и т.д.) в статистическом операторе и операторах эволюции, и тогда величина $\Sigma(z)$ сразу может быть вычислена.

В следующем разделе мы продемонстрируем использование метода проекционных операторов Мори и метода НСО в простейших случаях для вычисления электропроводности и магнитной восприимчивости системы свободных электронов в проводящих кристаллах.

Совершенно аналогично можно в принципе найти и полюса функций Грина (2.78) и (2.79), определяющие спектр гидродинамических возбуждений в системе, хотя здесь, как уже отмечалось, предварительно необходимо перейти к нормальным координатам, в которых матричная функция Грина становится диагональной.

2.7 Использование метода проекционных операторов Мори для вычисления электропроводности

Формальное выражение для электропроводности, известное как формула Кубо [9], [13] может быть получено двумя способами. Во-первых, электропроводность может быть определена как отклик системы на внешнее высокочастотное электрическое поле. При другом способе определения электропроводность связывает между собой флуктуации дрейфового импульса электронной системы и флуктуации внутреннего электрического поля. В нашем случае оба этих подхода приводят

к одинаковым результатам, и мы легко можем это продемонстрировать, используя результаты настоящей главы.

Получим вначале выражение для электропроводности в виде отклика системы на внешнее электрическое поле. Интересующую нас формулу можно было бы получить совсем просто, не привлекая метод НСО, а ограничиваясь теорией линейной реакции Кубо на внешнее механическое возмущение [13]. Однако, имея в виду в дальнейшем рассмотрение более сложного случая — линейной реакции неравновесной системы на слабое измерительное поле, мы используем и для этой простой задачи метод НСО.

Рассмотрим неравновесную систему, описываемую гамильтонианом H , на которую действует возмущение, задаваемое гамильтонианом H_v . Явный вид этого гамильтониана будет определен позднее. В частности, нас будет интересовать случай, когда возмущение связано со взаимодействием с внешним электрическим или магнитным полем.

Уравнение Лиувилля (2.54) для НСО можно записать теперь в виде

$$\frac{\partial \rho(t, 0)}{\partial t} + (iL + iL_v)\rho(t, 0) = -\varepsilon(\rho(t, 0) - \bar{\rho}(t, 0)), \quad (2.101)$$

где L_v — оператор Лиувилля, соответствующий части оператора Гамильтона H_v .

Преобразуем уравнение (2.101) в эквивалентное ему интегральное уравнение. Вычитая из левой и правой частей уравнения (2.101) выражение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\bar{\rho}(t, 0),$$

запишем его в виде

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL + \varepsilon\right)\delta\rho(t, 0) &= -\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\bar{\rho}(t, 0) + iL_v\rho(t, 0); \\ \delta\rho(t, 0) &= \rho(t, 0) - \bar{\rho}(t, 0). \end{aligned} \quad (2.102)$$

Вводя оператор эволюции $\exp(iLt)$ с гамильтонианом H и умножая первое из уравнений (2.102) на множитель $\exp(\varepsilon t)\exp(iLt)$, запишем левую часть уравнения (2.102) в виде полной производной по времени:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\exp\{\varepsilon t\}\exp\{iLt\}\delta\rho(t, 0) &= \\ &= -\exp\{\varepsilon t\}\exp\{iLt\}\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\bar{\rho}(t, 0) + iL_v\rho(t, 0). \end{aligned} \quad (2.103)$$

Полагая, что

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \exp\{\varepsilon t\} \exp\{iLt\} \delta \rho(t, 0) = 0,$$

проинтегрируем уравнение (2.103) по времени в пределах от $-\infty$ до t . В результате получаем

$$\begin{aligned} \rho(t, 0) = \bar{\rho}(t, 0) - \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \exp\{iLt_1\} \times \\ \times \left\{ \frac{\partial}{\partial t_1} \bar{\rho}(t + t_1) + iL\bar{\rho}(t + t_1) + iL_v \rho(t + t_1) \right\}. \end{aligned} \quad (2.104)$$

Для вывода этой формулы результат интегрирования уравнения (2.103) необходимо умножить слева на $\exp(-\varepsilon t) \exp(-iLt)$ и сделать замену переменных в интеграле, положив $t_1 - t \rightarrow t_1$.

По существу это и есть искомое интегральное уравнение. Если оператор взаимодействия H_v не фигурирует явно в базисных операторах P_n , что будет предполагаться в дальнейшем, то уравнение (2.104) допускает простую интерпретацию.

Поскольку первые два члена под интегралом в формуле (2.104) зависят от H_v лишь неявно через параметры $\bar{F}_n(t)$, то они описывают так называемые термические возмущения, в то время как третий член, содержащий явно взаимодействие H_v , описывает механические возмущения.

Последнее утверждение является очевидным, если рассмотреть случай, когда величины F_n равны своим равновесным значениям, а операторы P_n коммутируют с гамильтонианом. В этом случае выражение (2.104) совпадает с результатом, который дает теория линейной реакции Кубо [13].

Уравнение (2.104) можно записать в другой форме, которая и будет в дальнейшем использоваться. Для этого необходимо заметить, что

$$\begin{aligned} \bar{\rho}(t, 0) - \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \exp\{iLt_1\} \times \\ \times \left\{ \frac{\partial}{\partial t_1} \bar{\rho}(t + t_1) + iL\bar{\rho}(t + t_1) \right\} = \\ = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \exp\{iLt_1\} \bar{\rho}(t + t_1). \end{aligned} \quad (2.105)$$

Этот результат получается простым интегрированием по частям в первом интеграле (2.105), поскольку

$$\exp\{iLt_1\} \left\{ \frac{\partial}{\partial t_1} \bar{\rho}(t+t_1) + iL\bar{\rho}(t+t_1) \right\} = \frac{d}{dt_1} \exp\{iLt_1\} \bar{\rho}(t+t_1).$$

Вводя обозначение

$$\rho^0(t, 0) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \exp\{iLt_1\} \bar{\rho}(t+t_1), \quad (2.106)$$

запишем интегральное уравнение для НСО в окончательном виде:

$$\rho(t, 0) = \rho^0(t, 0) - i \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \exp\{iLt_1\} iL_v \bar{\rho}(t+t_1). \quad (2.107)$$

Распределение $\rho^0(t, 0)$ получается из квазиравновесного распределения $\bar{\rho}(t, 0)$ в результате эволюции с гамильтонианом H свободной от возмущения системы, в то время как распределение $\rho(t)$ — в результате эволюции с полным гамильтонианом $H + H_v$. Следует отметить, что распределения не являются на самом деле независимыми, поскольку $\rho^0(t, 0)$ зависит от точных значений функций $F_n(t)$, которые должны определяться из обобщенных кинетических уравнений (2.8)

Теперь можно вернуться к задаче вычисления электропроводности.

Будем считать, что до включения электрического поля система находилась в равновесии и $\rho^0(t, 0) = \rho_0$, равновесному распределению Гиббса. Кроме того, ограничимся линейным приближением по электрическому полю при вычислении отклика системы и заменим в интеграле (2.107) $\rho(t, 0)$ на ρ_0 . Далее, в качестве оператора H_v возьмем оператор взаимодействия электронов с однородным внешним электрическим полем $E(t)$:

$$H_F(t) = -e \sum_j X_j^\alpha E^\alpha(t). \quad (2.108)$$

Суммирование по j ведется по координатам X_j всех электронов, индекс α означает проекцию на оси декартовой системы

координат. Найдем среднее значение электрического тока $J^\alpha(t)$ в системе, вычислив среднее:

$$J^\alpha(t) = \text{SP}\left\{e \frac{P^\alpha}{m} \rho(t, 0)\right\} = -\frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\varepsilon t_1) \times \\ \times \text{SP}\left\{P^\alpha \frac{1}{i\hbar} [\rho_0, X^\beta(t_1)]\right\} E^\beta(t + t_1); \quad P^\alpha = \sum_j P_j^\alpha. \quad (2.109)$$

P_j — импульс j -го электрона. Выполняя преобразование Фурье уравнения (2.109) и учитывая феноменологическое определение тензора электропроводности $J^\alpha(\omega) = \sigma_{\alpha\beta}(\omega) E^\beta(\omega)$, получаем хорошо известное выражение для электропроводности [13]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp[(\varepsilon - i\omega)t_1] \text{SP}\left\{P^\alpha \frac{1}{i\hbar} [\rho_0, X^\beta(t_1)]\right\}. \quad (2.110)$$

Прямое вычисление электропроводности в конечном порядке теории возмущения не представляется возможным, поскольку в этом случае получается физически неразумный результат. Действительно, проводимость системы на нулевой частоте должна быть обратно пропорциональна эффективной константе взаимодействия электронов с рассеивателями, что получается только в том случае, если отсуммировать бесконечный ряд (например, бесконечно убывающую геометрическую прогрессию).

По этой причине для вычисления электропроводности по формуле (2.110) обычно используют метод массового оператора [13].

Покажем, что точно такой же результат получается и при использовании метода операторов проектирования Мори. Преобразуем вначале выражение (2.110), используя формулу Кубо [13].

$$\frac{1}{i\hbar} [\rho_0, X^\alpha] = \frac{\beta}{m} \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau P^\alpha \rho_0^{1-\tau}, \quad (2.111)$$

β — обратная температура в энергетических единицах. Подставляя результат (2.111) в выражение (2.110), получаем выражение для проводимости, записанное с использованием скалярного произведения Мори:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = -\frac{e^2 \beta}{m^2} \int_{-\infty}^0 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} (P^\alpha, P^\beta(t_1)). \quad (2.112)$$

Для того чтобы воспользоваться результатами (2.98), (2.99) при вычислении компонент тензора электропроводности, выберем в качестве базисных операторов P_n , фигурирующих в формуле (2.98), декартовые компоненты оператора суммарного импульса электронов P^α и введем вместо частоты комплексную переменную z соотношением $\varepsilon - i\omega = z$. В результате вместо (2.112) получаем

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha\beta}(z) &= -\frac{e^2\beta}{m^2} \int_{-\infty}^0 \exp\{zt_1\} (P^\alpha, P^\beta(t_1)) = \\ &= -\frac{e^2\beta}{m^2} \int_0^\infty \exp\{-zt_1\} (P^\alpha(t_1), P^\beta) = -\frac{e^2\beta}{m^2} \Theta(z) (P^\alpha, P^\beta).\end{aligned}\tag{2.113}$$

Для получения второго из равенств в формуле (2.113) в интеграле сделана замена переменных $t_1 \rightarrow -t_1$.

Теперь, используя выражение (2.98) для корреляционной функции $\Theta(z)$ и переходя обратно к переменной ω , можем сразу записать выражение для электропроводности в виде

$$\sigma_{\alpha\beta}(z) = -\frac{e^2\beta}{m^2} \frac{\Theta(0)(P^\alpha, P^\beta)}{\varepsilon - i\omega - i\Omega + \Sigma(\varepsilon - i\omega)}.\tag{2.114}$$

Для того чтобы сравнить результат (2.114) с выражением, которое получается при использовании метода массового оператора [13], необходимо заметить, что $\Theta(0) = 1$, $\Omega = 0$. Первое из этих равенств просто следует из определения корреляционной функции $\Theta(t)$ (2.86). Для доказательства второго рассмотрим вначале корреляционную функцию (P^α, P^β) в числителе формулы (2.114).

$$\begin{aligned}(P^\alpha, P^\beta) &= \beta \int_0^1 d\tau \text{SP}\{P^\alpha \rho_0^\tau P^\beta \rho_0^{1-\tau}\} = \\ &= m \text{SP}\{P^\alpha \frac{1}{i\hbar} [\rho_0, X^\beta]\} = m \text{SP}\{\frac{1}{i\hbar} [X^\beta, P^\alpha] \rho_0\} = mn\delta_{\alpha\beta},\end{aligned}\tag{2.115}$$

где n — концентрация электронов. Повторяя аналогичные выкладки для матрицы частот $i\Omega$ с учетом её определения — см. формулу (2.91), получаем

$$i\Omega = m \text{SP}\{\frac{1}{i\hbar} [P^\beta, P^\alpha] \rho_0\} = 0.$$

Наконец, для функции памяти, которая в данном случае является не чем иным, как обратным временем релаксации полного импульса электронной системы, получаем

$$\Sigma(-i\omega) = \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \times \\ \times ((1 - \mathcal{P})\dot{P}^\alpha, \exp\{(1 - \mathcal{P})iLt_1\}(1 - \mathcal{P})\dot{P}^\beta). \quad (2.116)$$

Для сравнения приведем выражение для обратного времени релаксации, полученное с использованием метода функций Грина [13]:

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} (\dot{P}^\alpha, \exp\{iLt_1\}\dot{P}^\beta). \quad (2.117)$$

Из приведенных формул (2.116), (2.117) хорошо видно, что все их различие состоит в отсутствии операторов проектирования в последнем выражении. Естественно, встаёт вопрос: какое из приведенных выражений является правильным? Вопрос является весьма актуальным, поскольку формулы типа (2.117) для времен релаксации достаточно широко распространены в литературе. Более того, хорошо известно, что эти формулы часто дают результаты, неплохо совпадающие с экспериментом.

Можно утверждать, что выражение (2.117) для времени релаксации полного импульса электронной системы является правильным лишь в борновском приближении. В этом легко можно убедиться. Во-первых, если оператор $\dot{P}^\alpha$ пропорционален взаимодействию, то в борновском приближении формулы (2.116) и (2.117) просто совпадают. Действительно, в этом случае операторы проектирования в формуле (2.116) могут быть опущены, так как их учет привел бы к удержанию членов четвертого порядка по взаимодействию и выше (доказать это мы предлагаем читателю самостоятельно).

Можно показать, что в постоянном электрическом поле при $\omega = 0$ точное значение обратного времени релаксации, даваемое формулой (2.117), точно равно нулю, поэтому эта формула является, строго говоря, неверной.

Действительно, рассмотрим диагональные компоненты тензора электропроводности на нулевой частоте:

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{e^2\beta}{m^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (P^\alpha, P^\alpha(t_1)). \quad (2.118)$$

С другой стороны,

$$\sigma_{\alpha\alpha} = \frac{e^2 n \tau}{m}; \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (\dot{P}^\alpha, \dot{P}^\alpha(t_1)). \quad (2.119)$$

Произведем дважды интегрирование по частям в формуле (2.119) для $1/\tau$. Интегрируя первый раз, получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \frac{d}{dt_1} (\dot{P}^\alpha, P^\alpha(t_1)) = \\ & = \frac{1}{nm} (\dot{P}^\alpha, P^\alpha) - \frac{\varepsilon}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (\dot{P}^\alpha, P^\alpha(t_1)). \end{aligned} \quad (2.120)$$

Поскольку корреляционная функция $(\dot{P}^\alpha, P^\alpha) = 0$, интегрируя второй раз по частям, получаем

$$\begin{aligned} & \frac{1}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (\dot{P}^\alpha, \dot{P}^\alpha(t_1)) = \\ & = \frac{\varepsilon}{nm} (P^\alpha, P^\alpha) - \frac{\varepsilon^2}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (P^\alpha, P^\alpha(t_1)). \end{aligned} \quad (2.121)$$

Поскольку все корреляционные функции, стоящие в правой части равенства (2.121), конечны, а умножаются они на параметры ε или ε^2 , которые после выполнения термодинамического предельного перехода $n \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$; $\frac{n}{V} \rightarrow \text{const}$ (n — число частиц в системе, V — объем) должны быть устремлены к нулю, мы видим, что из формулы (2.121) следует равенство нулю и обратного времени релаксации.

Физическая причина полученного результата достаточно очевидна. Из результатов раздела 1.4 следует, что необратимое поведение не появляется само собой в результате каких-либо математических ухищрений. Возникновение необратимости связано с тем, что реализуются не все возможные состояния, допускаемые динамическими уравнениями, а лишь ограниченный набор состояний, приводящий к возникновению необратимого во времени поведения.

Конечно, возникает несколько вопросов. Во-первых, почему правильный результат получается при использовании операторов проектирования и не получается при использовании стандартного метода функций Грина? Этот вопрос становится более актуальным, если мы напомним, что при выводе уравнения

движения для корреляционной функции $\Theta(t)$ (2.98) выполнялись, по существу, только тождественные преобразования.

Во-вторых, почему недостаточно того факта, что НСО удовлетворяет необратимому во времени уравнению? Не должны ли отсюда сразу получаться правильные выражения для кинетических коэффициентов?

Проще ответить на второй вопрос. Необратимое во времени уравнение для НСО обеспечивает всего лишь правильную структуру кинетических коэффициентов или обобщенных кинетических уравнений - и не более того.

Правильное вычисление кинетических коэффициентов связано с проблемой вычисления равновесных или неравновесных (с ними мы столкнемся позже) корреляционных функций. Это совсем другая, хотя и близкая по духу задача.

Что касается первого вопроса, то по существу это тот же основной вопрос, который мы уже неоднократно обсуждали с разных сторон: как ввести те динамические переменные, на языке которых можно описать необратимое поведение?

Метод операторов проектирования позволяет выделить в уравнении движения оператора полного импульса члены, описывающие прецессию, и члены, описывающие затухание [см. уравнение (2.94a)]. Оказывается, этого достаточно для получения правильного результата. Можно строго доказать, что при определении обратного времени релаксации в форме (2.117) член Γ , описывающий затухание, учитывается дважды с разными знаками и поэтому точно компенсируется. Краткую схему доказательства этого любопытного факта мы приведем в конце следующего раздела.

2.8 Связь линейного варианта метода НСО и метода Мори

Рассмотрим теперь вопрос о том, как можно развить дальше подход, основанный на использовании транспортной матрицы $T(\omega)$ и функций Грина $G(\omega)$ (2.71), (2.77), введенных ранее. Нашей задачей будет получение вместо обобщенных уравнений движения для средних (2.68) в методе НСО уравнений движения в форме Мори (2.94).

Сравнивая выражения (2.68) и (2.94), можно заметить, что они будут совпадать по структуре, если удастся транспортную матрицу $T(\omega)$ представить в виде $T(\omega) = i\Omega + \Sigma(\omega)$. Различие в

значении нижнего предела в интеграле не является существенным, поскольку оно связано с выбором начального момента времени.

Для доказательства возможности такого представления выполним ряд тождественных преобразований, по существу повторяющих вывод уравнения (2.94) в методе Мори.

Для сокращения записи введем обозначение

$$P^+(E) = \frac{1}{iL - iE} P^+, \quad iE = i\omega - \varepsilon,$$

и рассмотрим тождество

$$i(L - E)P^+(E) = P^+. \quad (2.122)$$

Поддействуем на левую и правую части этого тождества поочередно операторами проектирования $\mathcal{P}$ и $(1 - \mathcal{P})$. Действуя оператором $\mathcal{P}$ с учетом тождества $P^+(E) = \mathcal{P}P^+(E) + (1 - \mathcal{P})P^+(E)$, имеем

$$(-iE + \mathcal{P}iL)\mathcal{P}P^+(E) + \mathcal{P}iL(1 - \mathcal{P})P^+(E) = P^+. \quad (2.123)$$

При выводе этого равенства учтено, что $\mathcal{P}P^+ = P^+$.

Действуя оператором $(1 - \mathcal{P})$, находим

$$(-iE + (1 - \mathcal{P})iL)(1 - \mathcal{P})P^+(E) = -(1 - \mathcal{P})iL\mathcal{P}P^+(E). \quad (2.124)$$

Из уравнения (2.124) найдем величину $(1 - \mathcal{P})P^+(E)$. Умножая слева уравнение (2.124) на величину $(-iE + (1 - \mathcal{P})iL)^{-1}$, получаем

$$(1 - \mathcal{P})P^+(E) = -\frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL}(1 - \mathcal{P})iL\mathcal{P}P^+(E).$$

Подставляя этот результат в уравнение (2.123), находим

$$\begin{aligned} & (-iE + \mathcal{P}iL)\mathcal{P}P^+(E) - \\ & - \mathcal{P}iL \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} (1 - \mathcal{P})iL\mathcal{P}P^+(E) = P^+. \end{aligned} \quad (2.125)$$

Рассмотрим теперь действие оператора проектирования $\mathcal{P}$ на величину $P^+(E)$. Исходя из определения оператора проектирования Мори (2.81), (2.83), имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{P}P^+(E) &= P^+ \frac{1}{(P, P^+)} (P, P^+(E)) = P^+ \overline{G}(E); \\ (P, P^+(E)) &= \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \times \\ &\times \int_0^1 d\tau \text{SP}\{P, \rho_0^\tau \exp(iLt_1)P^+ \rho_0^{1-\tau}\}. \end{aligned} \quad (2.126)$$

В последней части равенства (2.126) использовано определение функции Грина (2.78). Далее,

$$\mathcal{P}iLP^+ = P^+ i\overline{\Omega}; \quad i\overline{\Omega} = (P, P^+)^{-1} (P, \dot{P}^+).$$

Умножая уравнение (2.125) справа скалярно (в смысле скалярного произведения Мори) на $\dot{P}$, получаем

$$\begin{aligned} &(P, P^+)(-iE + i\overline{\Omega})\overline{G}(E) - \\ &-(P, \mathcal{P}iL \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} (1 - \mathcal{P})iLP^+) \overline{G}(E) = (P, P^+). \end{aligned} \quad (2.127)$$

Используя определение проекционного оператора, преобразуем второй член в левой части уравнения к виду

$$(P, P^+) \frac{1}{(P, P^+)} (P, iL \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} (1 - \mathcal{P})iLP^+) \overline{G}(E).$$

Сокращая в левой и правой частях одинаковый сомножитель $(P, \dot{P}^+)$, получаем

$$\begin{aligned} &(-iE + i\overline{\Omega} + \overline{\Sigma}(E))\overline{G}(E) = 1. \\ \overline{\Sigma}(E) &= \frac{1}{(P, P^+)} (\dot{P}, \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL} (1 - \mathcal{P})iLP^+). \end{aligned} \quad (2.128)$$

Если теперь учесть, что, в силу определения оператора проектирования,

$$(\mathcal{P}A, (1 - \mathcal{P})B) = 0$$

для любых операторов A и B , то выражение для функции памяти может быть записано в виде, совпадающем с определением Мори (2.100):

$$\bar{\Sigma}(E) = \frac{1}{(P, P^+)}(f, \frac{1}{-iE + (1 - \mathcal{P})iL}f^+); \quad f = (1 - \mathcal{P})\dot{P}. \quad (2.129)$$

Различие определений для $\bar{\Sigma}(E)$ (2.129) и (2.95) не является существенным и связано просто с некоторым различием обозначений.

Из выражения (2.128) и уравнений (2.76) для транспортной матрицы видно, что действительно, транспортную матрицу можно представить в виде $\bar{T}(\omega) = i\bar{\Omega} + \bar{\Sigma}(\omega)$.

Теперь вернемся к проблеме правильной записи частот релаксации и в общих чертах наметим путь доказательства того, что выражения для обратного времени релаксации типа (2.117) при строгом рассмотрении являются неверными, хотя и очень широко используются в литературе для вычисления частот релаксации в борновском случае. Определим новый проекционный оператор $\mathcal{P}(E)$ соотношением

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(E)A &= (A, P^+)^E \frac{1}{(P, P^+)^E} P, \\ \mathcal{P}(E)A^+ &= P^+ \frac{1}{(P, P^+)^E} (P, A^+)^E; \end{aligned} \quad (2.130)$$

$$\begin{aligned} (A, B^+)^E &= \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \times \\ &\times \int_0^1 d\tau \text{SP}\{A, \rho_0^\tau \exp(iLt_1)B^+ \rho_0^{1-\tau}\}. \end{aligned} \quad (2.131)$$

С учетом определений (2.131), (2.72), а также равенств $\mathcal{P}(E)\dot{P} = -T(E)P$, $\mathcal{P}(E)\dot{P}^+ = P^+\bar{T}(E)$ можно доказать, что выражение для $\bar{\Sigma}(E)$ может быть записано в виде

$$\bar{\Sigma}(E) = \frac{1}{(P, P^+)}([1 - \mathcal{P}(E)]\dot{P}, [1 - \mathcal{P}(E)]\dot{P}^+)^E. \quad (2.132)$$

Доказательство соотношения (2.132) мы предоставляем читателю в качестве упражнения.

Полученные результаты позволяют несколько иначе записать выражение для обратного времени релаксации (2.117) на нулевой частоте. Используя определения (2.131), (2.115), получаем

$$\begin{aligned}\Sigma'(\varepsilon) &= (\dot{P}, \dot{P}^+)^\varepsilon \frac{1}{(P, P^+)} = (\mathcal{P}(\varepsilon)\dot{P}, \mathcal{P}(\varepsilon)\dot{P}^+)^\varepsilon \frac{1}{(P, P^+)} + \\ &+ ([1 - \mathcal{P}(\varepsilon)]\dot{P}, [1 - \mathcal{P}(\varepsilon)]\dot{P}^+)^\varepsilon \frac{1}{(P, P^+)}. \quad (2.133)\end{aligned}$$

Здесь $\mathcal{P}(\varepsilon)$ – проекционный оператор $\mathcal{P}(E)$ при $\omega = 0$.

Связь последнего выражения с обратным временем релаксации очевидна. Достаточно просто учесть, что P, P^+ являются однокомпонентными величинами и соответствуют компонентам оператора импульса P^α . Однокомпонентность величин P, P^+ позволяет считать, что входящие в определение $\Sigma(\varepsilon)$ корреляционные функции не являются больше матрицами и поэтому перестановочны.

Вначале покажем, что

$$(\mathcal{P}(\varepsilon)\dot{P}, \mathcal{P}(\varepsilon)\dot{P}^+)^\varepsilon \frac{1}{(P, P^+)} = -(i\Omega + \Gamma).$$

Для этого можно снова воспользоваться соотношениями $\mathcal{P}(\varepsilon)\dot{P} = -T(\varepsilon)P$, $\mathcal{P}(\varepsilon)\dot{P}^+ = P^+\bar{T}(\varepsilon)$ и использовать формулы (2.76).

С другой стороны, как следует из соотношения (2.132), последнее слагаемое в правой части (2.133) есть просто Γ . Складывая эти два результата, находим, что

$$\Sigma'(\varepsilon) = (\dot{P}, \dot{P}^+)^\varepsilon \frac{1}{(P, P^+)} = -i\Omega.$$

Иначе говоря, формулы такого типа не содержат затухания вообще. Этот же результат мы получили и в предыдущем разделе прямым интегрированием для частного случая, когда базисными операторами являлись компоненты полного импульса электронной системы.

2.9 ,

Высокочастотная восприимчивость

В этом разделе мы продемонстрируем еще один пример применения методики операторов проектирования и получим выражение для поперечных компонент тензора парамагнитной восприимчивости электронной системы.

Будем считать, что на систему с гамильтонианом $H = H_e + H_s + H_{ep}$ в некоторый момент времени начинает действовать внешнее возмущение с гамильтонианом $H_F(t)$. Здесь

$$H_e = \frac{P^2}{2m}$$

– гамильтонианы кинетических, $H_s = -g\mu_B S^z H^z$ – зеемановских степеней свободы электронов проводимости, H_{ep} – гамильтониан взаимодействия электронов с рассеивателями; g – фактор спектроскопического расщепления, μ_B – магнетон Бора,

$$S^\alpha = \sum_{i=1}^n S_i^\alpha,$$

n – число электронов проводимости.

Гамильтониан взаимодействия системы с переменным магнитным полем $H_F(t)$ запишем в виде

$$H_F(t) = -g\mu_B S^\alpha h^\alpha(t),$$

где $h(t)^\alpha$ – вектор индукции высокочастотного магнитного поля.

Найдем магнитный момент m^α системы электронов, возникший в результате отклика на высокочастотное поле $h^\alpha(t)$.

Используя, как и в разделе 2.7, интегральное уравнение для НСО (2.107) и полагая, что $\rho^0(t, 0) = \rho_0$, получаем для трансформы Фурье высокочастотного магнитного момента следующее уравнение:

$$m^\alpha(\omega) = \frac{(g\mu_B)^2}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \times \\ \times \text{SP}\{S^\alpha \exp(iLt_1)[\rho_0, S^\beta]\} h^\beta(\omega). \quad (2.134)$$

Используя снова формулу Кубо (2.111) (роль оператора X^α теперь играет P^α) и вводя круговые компоненты соотношениями $m_\pm = m^x \pm i m^y$; $h_\pm = h^x \pm i h^y$, получаем

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} (S^+, \dot{S}^-(t_1)); \\ \dot{S}^- = i\omega_s S^- + \dot{S}_{(l)}^-; \quad \dot{S}_{(l)}^- = \frac{1}{i\hbar} [S^-, H_{ep}], \quad (2.135)$$

ω_s —частота зеемановской прецессии электронного спина. Очевидно, что соотношение (2.135) можно записать в виде

$$\chi_{+-}(\omega) = \frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon - i\omega)t_1\} \frac{d}{dt_1}(S^+, S^-(t_1)). \quad (2.136)$$

Точно так же, как и в случае электропроводности, введем обозначение $\varepsilon - i\omega = -z$ и сделаем замену переменных под знаком интеграла $t_1 \rightarrow -t_1$. В этих обозначениях выражение (2.136) можно представить в виде

$$\chi_{+-}(z) = \frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \int_0^{\infty} dt_1 \exp\{-zt_1\} \frac{d}{dt_1} \Theta(t_1)(S^+, S_-). \quad (2.137)$$

Функция $\Theta(t_1)$, появившаяся в этом выражении, определена в соответствии с формулой (2.86) и для нашего случая имеет вид

$$\Theta(t_1) = (S^+(t_1), S^-) \frac{1}{(S^+, S^-)}.$$

Теперь, используя обобщенное уравнение Ланжевена для корреляционной функции $\Theta(t_1)$ (2.93), имеем

$$\begin{aligned} \chi_{+-}(z) &= -\frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \int_0^{\infty} dt_1 \exp\{-zt_1\} [i\Omega\Theta(t_1) - \\ &\quad - \int_0^{t_1} ds (f, f^+(-s))\Theta(t_1 - s)](S^+, S^-); \\ f &= (1 - \mathcal{P})\dot{S}^+, \quad i\Omega = (\mathcal{P}\dot{S}^+, S^-) \frac{1}{(S^+, S^-)}. \end{aligned} \quad (2.138)$$

Применяя преобразования Лапласа к уравнению (2.138) с учетом определений (2.97), получаем

$$\chi_{+-}(z) = \frac{\beta(g\mu_B)^2}{2} \frac{(S^+, S^-)[\Sigma(z) - i\Omega]}{z - i\Omega + \Sigma(z)}; \quad (2.139)$$

$$\begin{aligned} \Sigma(z) &= \int_0^{\infty} dt_1 \exp(\varepsilon - i\omega t_1) \times \\ &\times ((1 - \mathcal{P})\dot{S}^+, \exp\{(1 - \mathcal{P})i L t_1\}(1 - \mathcal{P})\dot{S}^-) \frac{1}{(S^+, S^-)}. \end{aligned} \quad (2.140)$$

Выражение (2.139) для поперечных компонент тензора магнитной восприимчивости полностью совпадает с результатом, полученным с помощью уравнений Блоха [?, ?, bikk-14] если учесть, что для нашего случая $i\Omega = -i\omega_s$, а функция памяти определяет обратное время релаксации поперечных компонент электронного спина.

2.10 Определение неравновесных параметров в методе НСО

Наше рассмотрение метода НСО является неполным, поскольку мы не обсудили до сих пор главный вопрос о том, как можно определить неравновесные параметры $\bar{F}_n(t)$, которые задают квазиравновесное и неравновесное распределения.

Естественно, проблему отыскания неравновесных параметров можно рассматривать в общем виде, не конкретизируя вид системы. Однако, учитывая ограниченный объем учебного пособия, рассмотрим сразу такой физический эффект, который, с одной стороны, является достаточно типичным, а с другой — достаточно простым, чтобы рассмотрение можно было довести до конца.

Остановим свой выбор на эффекте Оверхаузера, который состоит в том, что при насыщении магнитного резонанса на свободных электронах в металлах или полупроводниках происходит усиление сигнала ядерного магнитного резонанса.

Эффект Оверхаузера является типичным эффектом и находит достаточно простое объяснение при использовании в качестве параметров $\bar{F}_n(t)$ эффективных температур зеемановских подсистем электронов проводимостей и ядер.

С физической точки зрения природа эффекта Оверхаузера весьма проста. Поскольку магнитные подсистемы электронов проводимости и ядер взаимодействуют преимущественно между собой, то их суммарный магнитный момент сохраняется. При насыщении парамагнитного резонанса на электронах проводимости магнитный момент электронной системы будет уменьшаться, и поэтому должен увеличиться магнитный момент ядерной системы. Увеличение магнитного момента ядерной системы проявляется как понижение эффективной температуры ядер, что и приводит к увеличению сигнала ядерного магнитного резонанса.

Очень похожим является эффект Феера, который состоит в явлении поляризации ядер постоянным электрическим током в полупроводниках. Природа этого эффекта точно такая же.

Энергия закачивается здесь в кинетические степени свободы электронов, а затем, в процессах рассеяния с переворотом спина электронов, передается в термостат.

Можно подметить еще одну особенность эффектов Фееера и Оверхаузера. По существу, оба этих эффекта есть пример реализации обычной холодильной машины. Если температура спиновой системы T_s больше температуры кинетических степеней свободы электронов проводимости T_k , то в каждом элементарном акте рассеяния с участием спинов электронов, ядер и кинетических степеней свободы энергия передается из зеемановской системы электронов в кинетические степени свободы, но при этом отбирается некоторая энергия и у зеемановской системы ядер. В случае эффекта Фееера знак поляризации ядер будет другой, поскольку энергия передается из подсистемы кинетических степеней свободы в термостат, и при этом из законов сохранения энергии и импульса следует, что в каждом акте рассеяния несколько больше вероятности изменить ориентацию спина у ядер, находящихся с ориентацией спина вдоль поля, а не наоборот. Это, собственно, и приводит к явлению динамической поляризации ядер.

Существует еще несколько эффектов, которые можно прекрасно интерпретировать в рамках метода эффективных температур. Это эффекты, в которых при насыщении магнитного резонанса (на электронах проводимости, донорных примесях или ферромагнитного резонанса в магнитных полупроводниках) наблюдается изменение электрического сопротивления в окрестности резонанса, причем кривая изменения сопротивления точно воспроизводит кривую резонансного поглощения высокочастотной энергии в образце. Конечно, хотя эффект не очень велик и составляет в лучшем случае (для ферромагнитных полупроводников) величину порядка 30%, тем не менее он позволяет детектировать резонанс по изменению электрического сопротивления.

Следует особо подчеркнуть, что в этом случае речь не идет о повышении температуры всего образца. Увеличивается лишь температура кинетических степеней свободы электронов проводимости.

После этого краткого качественного обсуждения перейдем к подробному описанию эффекта Оверхаузера.

Рассмотрим простейший случай, когда неоднородностью электромагнитного СВЧ-поля в объеме образца можно пренебречь. Далее, будем считать, что реализуется достаточно простой случай, когда подсистема длинноволновых фононов, взаимодействующих с электронами, остается в состоянии термодинамического равновесия.

Для описания неравновесной системы методом НСО необходимо задать гамильтониан системы и выбрать набор неравновесных параметров, характеризующих систему. Представим гамильтониан системы в виде

$$H(t) = H + H_F(t);$$

$$H = H_e + H_s + H_p + H_n + H_{ep} + H_{en}. \quad (2.141)$$

Гамильтонианы H_e H_s определены в разделе 2.9.;

$$H_n = -\hbar\omega_n I^z, \quad I^\alpha = \sum_j I_j^\alpha,$$

ω_n —зеemanовская частота прецессии ядерных спинов в статическом магнитном поле $\vec{H}$, I^α —компонента полного спина ядерной системы, суммирование ведется по всем ядрам со спином $\vec{I}$, H_{en} —гамильтониан контактного электронно-ядерного взаимодействия, который в представлении вторичного квантования по электронным переменным может быть записан в виде

$$H_{en} = \sum_{\nu' \sigma', \nu \sigma} U_{en \nu' \nu}^\alpha S_{\sigma' \sigma}^\alpha a_{\nu' \sigma'}^+ a_{\nu \sigma};$$

$$U_{en \nu' \nu}^\alpha = \sum_{\vec{q}} J_{\vec{q}} \langle \nu' | e^{i \vec{q} \vec{x}} | \nu \rangle I_{-\vec{q}}^\alpha;$$

$$I_{-\vec{q}}^\alpha = \sum_j I_j^\alpha e^{i \vec{q} \vec{x}_j}, \quad (2.142)$$

$J_{\vec{q}}$ — фурье-образ контактного взаимодействия электронов проводимости с магнитным ядром, $\vec{x}_j$ — координата ядра со спином I_j^α .

Наконец, гамильтониан H_{ep} представляет собой гамильтониан электрон-фононного взаимодействия, явный вид которого приведен, например, в учебном пособии [?, bikk-14]

Переменное электромагнитное поле с частотой ω и амплитудой $h(t)$ будем считать поляризованным в плоскости, перпендикулярной направлению статического поля $\vec{H}$. В этом случае гамильтониан взаимодействия зеemanовских степеней свободы электронов проводимости с внешним полем будет совпадать с гамильтонианом $H_F(t)$, использованным в предыдущем разделе. Вводя циркулярные компоненты, запишем гамильтониан $H_F(t)$ в виде

$$H_F(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2}(S^+e^{i\omega t} + S^-e^{i\omega t}). \quad (2.143)$$

Здесь ω_1 — частота зеемановской прецессии электронного спина в переменном магнитном поле.

Рассмотрим поведение системы электронов проводимости, фононов и ядерных спинов на временах, больших времени установления равновесия внутри каждой из подсистем. В этом случае справедливо описание подсистем в терминах эффективных неравновесных температур.

Запишем оператор энтропии (2.11) для рассматриваемой системы в виде

$$S(t, 0) = \phi(t) + \beta_k(t)(H_e - \zeta(t)N) + \beta_s(t)(H_s + H_F(t)) + \\ + \beta_n(t)(H_n + H_{en}) + \beta(H_p + H_{ep}). \quad (2.144)$$

В формуле (2.144) $\beta_k(t)$, $\beta_s(t)$, $\beta_n(t)$ — обратные температуры кинетических, спиновых степеней свободы электронов проводимости и ядерных спинов, соответственно; β — обратная равновесная температура; $\zeta(t)$ — неравновесный химический потенциал. Рассматриваемая нами схема взаимодействия подсистем кристалла представлена на рис. 7. Здесь прямоугольниками обозначены выделенные в кристалле подсистемы: S и K — подсистемы спиновых и кинетических степеней свободы электронов проводимости, n — подсистема ядерных спинов, а T (термостат) — все остальные равновесные степени свободы кристалла.

Стрелки обозначают каналы передачи энергии между подсистемами, а двойная стрелка изображает накачку радиочастотной (РЧ) энергии в подсистему S. Из приведенной схемы видно, что в принципе может существовать прямой канал передачи энергии из подсистемы n в термостат, но мы этот процесс не будем учитывать. Точно так же и подсистема S может передавать свою энергию в термостат (фононную систему, которая предполагается равновесной) напрямую и в результате электрон-фононного взаимодействия с переворотом спина с участием кинетических степеней свободы кристалла. Хотя прямой канал передачи энергии возможен и соответствующая стрелка изображена на рис. 7, мы его не будем учитывать из-за чрезвычайной неэффективности. В этом смысле стрелка, соединяющая подсистемы S и T, является лишь напоминанием того, что система электронных спинов может сбрасывать свою энергию в термостат и без участия подсистемы K.

Рис.7. Схема взаимодействия подсистем кристалла в эффекте Оверхаузера

Для построения системы уравнений баланса энергий подсистем S, K, n, которые в нашем случае будут играть роль обобщенных кинетических уравнений (2.8), необходимо записать выражение для НСО.

Воспользуемся интегральным уравнением для НСО (2.107), полученным нами в разделе 2.7. Естественно считать амплитуду радиочастотного поля h малой и ограничиться в уравнениях баланса энергии подсистем членами не выше второго порядка по этому параметру. В этом случае интегральное уравнение для НСО можно записать в виде

$$\begin{aligned}\rho(t, 0) &= \rho^0(t, 0) - i \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \exp\{i L t_1\} L_F(t + t_1) \rho_0; \\ \rho^0(t, 0) &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \exp\{i L t_1\} \bar{\rho}(t + t_1, 0); \\ \bar{\rho}(t, 0) &= \exp\{-S(t, 0)\}.\end{aligned}\quad (2.145)$$

Причина, по которой в правой части первого уравнения формулы (2.145) неравновесное распределение заменено равновесным, состоит в том, что отклонение неравновесных параметров от их равновесных значений будет второго порядка малости по взаимодействию с внешним электромагнитным полем. Поскольку сам этот член уже содержит первый порядок малости по полю, то отклонением термодинамических параметров от равновесия в этом члене можно пренебречь.

Второе уравнение в выражении (2.145) преобразуем, используя результат (2.62). Как следует из выражения для энтропии (2.144), термодинамические координаты P_n и термодинамические силы F_n мы выбрали следующим образом:

P_n	H_k	$H_s + H_F(t)$	$H_n + H_{en}$	N
$F_n(t)$	$\beta_k(t)$	$\beta_s(t)$	$\beta_n(t)$	$\beta_k(t)\zeta(t)$

Следуя формуле (2.62), найдем уравнения движения для базисных операторов системы с гамильтонианом H . Обозначая, как и раньше, $\dot{A} = \frac{1}{i\hbar}[A, H]$, имеем

$$\begin{aligned}\dot{N} &= 0; \quad \dot{H}_k = \dot{H}_{k(p)} + \dot{H}_{k(n)}; \\ \dot{H}_{i(m)} &= \frac{1}{i\hbar}[H_i, H_{em}]; \quad i = k, s; \quad m = p, n; \\ \dot{H}_s &= \dot{H}_{s(p)} + \dot{H}_{s(n)}; \\ \dot{H}_n + \dot{H}_{en} &= -\dot{H}_{k(n)} - \dot{H}_{s(n)}.\end{aligned}\quad (2.146)$$

Подставим полученные результаты в формулу (2.62). Учитывая снова тот факт, что отклонения обратных температур $\delta\beta_k$, $\delta\beta_s$, $\delta\beta_n$ и химического потенциала $\delta\zeta$ от равновесных значений пропорциональны второму порядку по взаимодействию, и предполагая, что реализуется стационарный режим, при котором термодинамические параметры δF_n от времени не зависят и поэтому $\delta \dot{F}_n(T) = 0$, перепишем формулу (2.62) в виде

$$\begin{aligned} \rho(t, 0) = & \rho_0 - \int_0^1 d\tau \rho_0^\tau \delta S(t, 0) \rho_0^{1-\tau} + \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \times \\ & \times \int_0^1 d\tau \exp\{iLt_1\} \rho_0^\tau \frac{d}{dt_1} \delta S(t + t_1, 0) \rho_0^{1-\tau}; \end{aligned} \quad (2.147)$$

$$\begin{aligned} \delta S(t, 0) = & \Delta\{\beta H_F(t) + \delta\beta_k(H_k - \zeta_0 n) - \delta\zeta\beta N + \delta\beta_s H_s + \\ & + \delta\beta_n(H_n + H_{en})\}; \\ \frac{d}{dt_1} \delta S(t + t_1, 0) = & \Delta\{\beta \frac{\partial}{\partial t_1} H_F(t + t_1) + \delta\beta_k(\dot{H}_{k(p)} + \\ & + \dot{H}_{k(n)}) + \delta\beta_s(\dot{H}_{s(p)} + \dot{H}_{s(n)}) - \delta\beta_n(\dot{H}_{k(n)} + \dot{H}_{s(n)})\}. \end{aligned} \quad (2.148)$$

Построим теперь с помощью НСО (2.147) систему макроскопических уравнений баланса энергии подсистем, которые будут использоваться в дальнейшем для отыскания неравновесных температур подсистем кристалла.

Найдем вначале уравнения движения для операторов энергии подсистем S, K, n относительно полного гамильтониана $H(t) = H + H_F(t)$. Ясно, что для систем K и n уравнения движения будут совпадать с аналогичными уравнениями в выражении (2.146). Что касается уравнения движения для подсистемы S, то теперь его следует записать в следующей форме:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(H_s + H_F(t)) = & \frac{1}{i\hbar}[H_s + H_F(t), H(t)] + \frac{\partial}{\partial t} H_F(t) = \\ = & \dot{H}_{s(p)} + \dot{H}_{s(n)} - \frac{i\hbar\omega_s\omega_1}{2}(S^+ \exp\{i\omega t\} - S^- \exp\{-i\omega t\}). \end{aligned}$$

Усредняя операторные уравнения движения энергии подсистем S, K, n с учетом того, что в стационарном случае средние значения энергий подсистем не будут зависеть от времени и

поэтому в левой части выражения (2.8) частная производная по времени равна нулю, получаем

$$\delta\beta_k L_{kk(p)} + \delta\beta_s L_{ks(p)} = 0; \quad (2.149)$$

$$\delta\beta_k L_{sk(p)} + \delta\beta_s L_{ss(p)} + Q_s = 0; \quad (2.150)$$

$$-\delta\beta_k L_{ek(n)} - \delta\beta_s L_{es(n)} + \delta\beta_n L_{ee(n)} = 0. \quad (2.151)$$

Корреляционные функции, которые появились в уравнениях баланса, имеют вид

$$L_{ij(m)} = \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} (\dot{H}_{i(m)}, \dot{H}_{j(m)}(t_1)); \quad (2.152)$$

$$i, j = k, s, e; \quad m = p, n;$$

$H_e = H_k + H_s$. Величина Q_s в уравнении (2.150) имеет смысл поглощенной спиновой системой электронов РЧ-мощности и выражается через поперечные компоненты высокочастотной магнитной восприимчивости $\chi_{+-}(\omega)$ (2.135), вычисление которых мы рассмотрели в предыдущем разделе:

$$Q_s = \omega \text{Im} \chi_{+-}(\omega) |h|^2. \quad (2.153)$$

Отметим, что при выводе связанной системы уравнений баланса (2.149)–(2.150) мы пренебрегли слабым электронно-ядерным взаимодействием, не существенным с точки зрения кинетики электронной системы.

Решение системы уравнений (2.149)–(2.150) позволяет выразить поправки к температурам неравновесных подсистем через корреляционные функции $L_{ij}(m)$ и поглощенную мощность Q_s . Мы не будем обсуждать вопрос о вычислении корреляционных функций $L_{ij}(m)$, поскольку это потребовало бы более глубокого обсуждения механизмов рассеяния электронов в проводящих кристаллах, что выходит за рамки настоящего учебного пособия, и запишем решение системы (2.149)–(2.150) в общем виде:

$$\begin{aligned} \delta\beta_k &= Q_s \frac{L_{ks(p)}}{L_{kk(p)}L_{ks(p)} - L_{ks(p)}^2}; \\ \delta\beta_s &= -Q_s \frac{L_{kk(p)}}{L_{kk(p)}L_{ks(p)} - L_{ks(p)}^2}; \\ \delta\beta_n &= -\delta\beta_k \frac{L_{ek(n)}}{L_{ee(n)}} - \delta\beta_s \frac{L_{es(n)}}{L_{ee(n)}}. \end{aligned} \quad (2.154)$$

Из приведенного решения (2.154) видно, что эффект Оверхаузера проявляется в изменении температуры ядерных спинов при закачке РЧ-энергии в подсистему S . Полный анализ полученного решения с обсуждением всех возможных режимов реализации эффекта Оверхаузера и оценка численных значений для отклонения эффективных температур от равновесных значений представляет прекрасную задачу для самостоятельного решения, и мы оставим эту тему для обсуждения на практических занятиях.

Полученное решение системы уравнений баланса позволяет найти значение температур неравновесных подсистем S , K , n . Неравновесный химический потенциал может быть найден из условия постоянства числа электронов:

$$SP\{N\bar{\rho}\} = SP\{N\rho_0\},$$

где n — оператор числа частиц. Таким образом, на примере эффекта Оверхаузера мы продемонстрировали возможность построения обобщенных кинетических уравнений и определение параметров, задающих квазиравновесное и неравновесное распределение.

Подведем некоторые итоги этой главы:

1. Рассмотренные в главе 2 вопросы являются основополагающими для всего дальнейшего изложения, поскольку здесь определены такие ключевые понятия, как неравновесное и квазиравновесное распределения, выведено уравнение движения для НСО, определен проекционный оператор Мори и получены динамические уравнения движения, которым удовлетворяют базисные операторы. Эти результаты широко будут использоваться в последующих главах.
2. Продемонстрированы некоторые примеры возможного применения метода НСО для решения задач физической кинетики. Следует отметить, что примеры эти связаны исключительно с гидродинамическим описанием систем. Причина состоит в том, что метод НСО значительно лучше развит именно для решения таких задач, хотя есть примеры его использования на кинетической стадии эволюции системы [?, ?, zub-10] [?, pel-16]

3. С использованием техники проекционных операторов Мори получены обобщенные уравнения движения для динамических операторов и корреляционных функций. Эти уравнения описывают неньютоновую динамику базисных операторов P_n . В следующей главе метод операторов проектирования Мори будет обобщен на случай сильнонеравновесных систем, будет продемонстрировано также совместное использование метода НСО и метода операторов проектирования для построения теории линейного отклика сильнонеравновесной системы.
4. Наконец, в главе 4 будет рассмотрен другой возможный подход построения кинетической теории. В рамках метода основного кинетического уравнения будет построено уравнение движения для квазиравновесного распределения и продемонстрировано использование метода основного кинетического уравнения для вычисления кинетических коэффициентов сильнонеравновесной системы.

Глава 3

Отклик сильнонеравновесной системы на слабое измерительное поле

3.1 Введение

В настоящее время хорошо разработана теория линейной реакции равновесной системы на внешнее возмущение механического типа [?, zub-1] Эта теория успешно применяется для решения задач физической кинетики, систем, состояние которых слабо возмущается внешним воздействием. При таком подходе кинетические коэффициенты выражаются через равновесные корреляционные функции, для вычисления которых могут быть использованы современные методы статистической механики.

Ситуация радикальным образом меняется, если нужно найти отклик системы, которая уже является неравновесной, на дополнительное слабое измерительное поле. До сих пор такого рода задачи решаются исключительно с использованием метода кинетических уравнений [?, ?, kon-17] [?, ?, bikk-14] а методы неравновесной статистической механики для решения таких задач практически не развиты.

В настоящей главе сформулирована теория линейного отклика неравновесной системы на слабое измерительное поле,

имеющая правильный предельный переход к случаю слабонервновесных систем и совпадающая с известными результатами вычисления кинетических коэффициентов для неравновесных систем, полученных на основе кинетического уравнения.

3.2 Постановка задачи. Граничное условие для НСО

Будем считать, что до включения измерительного поля система уже находилась в неравновесном состоянии, которое описывалось НСО $\rho^0(t, 0)$. В отличие от предыдущей главы, в этом разделе мы воспользуемся альтернативной формой записи НСО:

$$\begin{aligned}\rho^0(t, 0) &= \exp\{-\overline{\Phi(t)} - \overline{P^+ F(t)}\} \equiv \exp\{\overline{S_0(t, 0)}\}; \\ \overline{\Phi(t)} &= \ln \text{SP}\{\exp\{-\overline{P^+ F(t)}\}\}; \quad \overline{S(t, 0)} = \overline{\Phi(t)} + \overline{P^+ F(t)}; \\ \overline{P^+ F(t)} &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{\varepsilon t_1\} \exp\{iL t_1\} P^+ F(t + t_1). \quad (3.1)\end{aligned}$$

Использованные при записи формулы (3.1) обозначения совпадают с обозначениями предыдущей главы. По-прежнему оператор P^+ обозначает вектор-столбец базисных операторов, а $F(t)$ — вектор-строку сопряженных им термодинамических сил.

Возможность записи НСО в форме (3.1) связана с тем, что можно легко переформулировать схему построения НСО, изложенную в предыдущей главе.

Действительно, если вместо граничного условия (2.46) записать аналогичные условия для $\ln \rho^0(t, 0)$

$$\lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \exp\{it_1 L\} \ln \rho_q(t + t_1, 0) = \lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \exp\{it_1 L\} \ln \rho^0(t + t_1, 0), \quad (3.2)$$

то, повторяя выкладки, которые привели нас от (2.46) к (2.52), как раз и получаем запись НСО в форме (3.1). В этой главе мы ввели другое обозначение для квазинеравновесного распределения $\rho_q(t, 0)$, поскольку черта сверху здесь означает временное сглаживание — см. формулу (3.1).

Действительно, применяя теорему Абеля (2.47), вместо (3.2) получаем

$$\overline{\ln \rho_q(t, 0)} = \overline{\ln \rho^0(t, 0)}. \quad (3.3)$$

Выполняя интегрирование по частям в правой части уравнения (3.3) и принимая, что $\ln \rho^0(t, 0)$ удовлетворяет уравнению Лиувилля в том смысле, что

$$\int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon + iL)t_1\} \left(\frac{\partial}{\partial t_1} + iL \right) \ln \rho^0(t + t_1) = 0, \quad (3.4)$$

$$\text{получаем} \quad \overline{\ln \rho^0(t, 0)} = \ln \rho^0(t, 0). \quad (3.5)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что операция временного сглаживания (3.1), примененная к величине $\ln \rho^0(t, 0)$, оставляет ее без изменения. Это означает, что эта операция обладает свойствами оператора проектирования.

Если принять условие (3.4), то по существу возможность представления НСО в альтернативной форме (3.1) уже доказана и

$$\overline{\ln \rho_q(t, 0)} = \ln \rho^0(t, 0). \quad (3.6)$$

Осталось доказать, что уравнение (3.4) является справедливым.

Дифференцируя уравнение (3.6), находим уравнение движения для $\ln \rho^0(t, 0)$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL \right) \ln \rho^0(t, 0) = -\varepsilon (\ln \rho^0(t, 0) - \ln \rho_q(t, 0)). \quad (3.7)$$

Обращает на себя внимание тот факт, что в этом варианте метода НСО уравнению (3.7) с источниками в правой части удовлетворяет не НСО $\rho^0(t, 0)$, а его логарифм $\ln \rho^0(t, 0)$.

Далее, совершенно очевидно, что условие (3.4) выполняется автоматически, если принять во внимание уравнение движения (3.7) и граничные условия (3.3). Этим исчерпывается доказательство возможности представления НСО в форме (3.1)

В этой главе мы полагаем, что неравновесное распределение $\rho^0(t, 0)$ уже известно, и не рассматриваем вопрос о нахождении величин $F(t)$ и средних значений базисных операторов P^+ . Способ нахождения этих величин обсуждался в последнем разделе предыдущей главы.

Пусть теперь на систему, неравновесное состояние которой задается распределением (3.1), действует дополнительное механическое возмущение $H_{\mathcal{F}}(t) = -A^+ \mathcal{F}(t)$, где A^+ — некоторый

оператор, $\mathcal{F}(t)$ — напряженность поля внешних сил, реакцию на воздействие которых нужно определить.

Под воздействием этого возмущения в системе возникает новое неравновесное состояние, которое уже не может быть в общем случае описано в терминах старого базисного набора операторов P^+ , и для его описания требуется расширить этот набор, добавив в него новые операторы $\mathcal{M}^+$ и новые термодинамические параметры $\varphi(t)$.

Сформулируем граничное условие, которому удовлетворяет статистический оператор $\rho(t, 0)$, описывающий новое неравновесное состояние системы, при $t \rightarrow -\infty$.

Ясно, что нельзя просто перенести на этот случай граничное условие (2.46), сформулированное в предыдущей главе, поскольку в пределе при $t \rightarrow -\infty$ неравновесное распределение $\rho(t, 0)$ должно перейти тоже в неравновесное распределение $\rho^0(t, 0)$, а не в квазиравновесное, как это было ранее.

Для формулировки подходящего условия рассмотрим свободную релаксацию распределения $\rho(t, 0)$ при выключении внешнего воздействия $\mathcal{F}(t)$ в некоторый момент t .

При выключении внешнего воздействия термические возмущения, которые описываются функциями $\varphi(t)$, не обращаются сразу в нуль, а медленно меняются с некоторым характерным временем релаксации τ . Рассматривая $\mathcal{M}^+\varphi(t)$ как некоторое внутреннее поле, которое действует на систему, запишем уравнение, которому будет удовлетворять $\ln \rho(t, 0)$ при $t \rightarrow -\infty$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \ln \rho(t, 0) + \frac{1}{i\hbar} [\ln \rho(t, 0), H - \mathcal{M}^+\varphi(t)] = \\ = -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho^0(t, 0)). \end{aligned} \quad (3.8)$$

Это уравнение сразу следует из формулы (3.7), если принять, что внутреннее поле, которое безусловно есть, действует как поправка к гамильтониану. Это предположение не является очевидным, и к его обоснованию мы вернемся несколько позже.

Пользуясь методикой, изложенной в главе 2, уравнение (3.8) для логарифма НСО можно преобразовать в интегральное уравнение, итерируя которое по малому параметру $\mathcal{M}^+\varphi(t)$, в линейном приближении получаем

$$\begin{aligned} \overline{S(t, 0)} = \overline{S_0(t, 0)} - \\ - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon + iL)t_1\} [\mathcal{M}^+, \overline{S_0(t + t_1, 0)}] \varphi(t). \end{aligned} \quad (3.9)$$

При записи выражения (3.9) мы учли, что по предположению функции $\varphi(t)$ являются медленно изменяющимися функциями времени t , и поэтому пренебрегли зависимостью ее от t_1 .

Запишем теперь интересующее нас граничное условие в виде

$$\lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \exp\{iLt_1\} \rho(t+t_1, 0) = \lim_{t_1 \rightarrow -\infty} \exp\{iLt_1\} \exp\{\overline{-S(t+t_1, 0)}\}, \quad (3.10)$$

где величина

$$\overline{\rho(t, 0)} = \exp\{\overline{-S(t, 0)}\}$$

в дальнейшей теории играет роль квазиравновесного распределения. Поскольку нас интересуют лишь линейные по параметру $\mathcal{M}^+ \varphi(t)$ члены, то записанное выше выражение для распределения $\overline{\rho(t, 0)}$ можно разложить в ряд по этому параметру, ограничившись линейным приближением. В итоге получается выражение, которое мы и будем использовать:

$$\overline{\rho(t, 0)} = \rho^0(t, 0) - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon + iL)t_1\} [\mathcal{M}^+, \rho^0(t+t_1, 0)] \varphi(t). \quad (3.11)$$

Следует обратить внимание на то, что распределение (3.11) не является квазиравновесным распределением, и похожее обозначение $\overline{\rho(t, 0)}$ не должно вводить в заблуждение.

Результат (3.11) можно получить значительно проще. Мы выбрали столь длинный путь лишь для того, чтобы иметь возможность познакомить читателя с альтернативным вариантом метода НСО.

Получим теперь результат (3.11) в рамках метода НСО, развитого в предыдущей главе. Естественно, при таком изложении неизбежны некоторые повторения, но надеемся, что и они будут полезны для читателя.

Рассмотрим неравновесную систему с распределением

$$\rho^0(t, 0) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon + iL)t_1\} \rho_q(t+t_1),$$

где

$$\rho(t, 0) = \exp\{-S(t, 0)\}, \quad S(t, 0) = \Phi(t) + P^+ F(t).$$

Если на систему действует внешнее поле, задаваемое поправкой к гамильтониану $H_{\mathcal{F}}(t) = -A^+\mathcal{F}(t)$, то в системе сформируется новое неравновесное состояние, которое описывается расширенным набором базисных операторов. Пусть при этом в число базисных операторов добавляются операторы $\mathcal{M}^+$, а к термодинамическим силам $F(t)$ добавятся новые силы $\varphi(t)$. Будем считать, что новое распределение задается оператором $\rho(t, 0)$.

Встает вопрос, как найти вид НСО $\rho(t, 0)$. Метод, развитый в главе 2, как это уже отмечалось ранее, на этот случай непосредственно не обобщается, поскольку при выключении внешнего измерительного поля неравновесное распределение останется (хотя и несколько видоизменится), так как в системе есть другие возмущения, определяющие исходное неравновесное состояние.

Мы можем воспользоваться лишь общей методологией метода НСО для вывода распределения $\rho(t, 0)$. Для этого нам необходимо правильно записать аналог выражения (2.46), задающего граничное условие для НСО.

Для получения такого граничного условия рассмотрим эволюцию системы после выключения в момент времени $t = -\infty$ внешнего поля, отклик на которое мы ищем. Обозначим статистическое распределение системы, возникающее после выключения поля, величиной $\overline{\rho(t, 0)}$. Будем считать, что уравнение, которому удовлетворяет распределение $\overline{\rho(t, 0)}$, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \overline{\rho(t, 0)} + \frac{1}{i\hbar} [\overline{\rho(t, 0)}, H - \mathcal{M}^+ \varphi(t)] = \\ = -(\overline{\rho(t, 0)} - \rho^0(t, 0)). \end{aligned} \quad (3.12)$$

Если произвести линеаризацию уравнения (3.12) по малому параметру $\mathcal{M}^+ \varphi(t)$ и записать формальное решение (более подробно эта процедура формального решения описана в работе [?, bikk-14], то получаем

$$\overline{\rho(t, 0)} = \rho^0(t, 0) - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon + iL)t_1\} [\mathcal{M}^+, \rho^0(t+t_1, 0)] \varphi(t),$$

что полностью совпадает с выражением (3.11). Как и раньше, функция $\varphi(t)$ считается медленно меняющейся по сравнению с операторным ядром $[\mathcal{M}^+, \rho^0(t + e_1, 0)]$, и поэтому мы пренебрегли зависимостью величины $\varphi(t + t_1)$ от t_1

Рассмотрим, какие есть основания для записи уравнения (3.12).

Мы ищем такое распределение $\overline{\rho(t, 0)}$, из которого в результате эволюции с полным гамильтонианом $H + H_{\mathcal{F}}(t) = H - A^+ \mathcal{F}(t)$ возникает неравновесное распределение $\rho(t, 0)$, содержащее новые параметры $\mathcal{M}^+ \varphi(t)$. По этой причине $\overline{\rho(t, 0)}$ удовлетворяет уравнению, в которое добавлено внутреннее поле $\mathcal{M}^+ \varphi(t)$. Таким образом, получающееся решение для $\overline{\rho(t, 0)}$ будет функционалом полного набора неравновесных параметров.

Поскольку конечный физический результат не должен зависеть от вида конкретной функциональной зависимости $\overline{\rho(t, 0)}$ от параметров P^+ и $\mathcal{M}^+$, мы выбрали $\overline{\rho(t, 0)}$ так, чтобы выполнялся естественным образом переход к обычной теории отклика, с одной стороны, а с другой стороны - распределение $\overline{\rho(t, 0)}$ обладало нужными для построения нового НСО свойствами.

Развиваемый ниже подход линейного отклика исходно неравновесной системы на слабое измерительное поле можно построить другим способом, более формально, вообще не решая проблемы построения НСО $\rho(t, 0)$ (это будет продемонстрировано несколько позже).

После того как мы обсудили граничное условие для НСО - см.(3.10), запишем уравнение Лиувилля, которому будет удовлетворять это распределение:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho(t, 0) = -\varepsilon(\overline{\rho(t, 0)} - \rho(t, 0)). \quad (3.13)$$

Вывод этого уравнения совершенно аналогичен выводу уравнения (2.54). Учитывая, что

$$iL(t)B = (iL + iL_{\mathcal{F}})B = \frac{1}{i\hbar}[B, H + H_{\mathcal{F}}(t)],$$

воспользуемся интегральным уравнением для НСО (2.107) и ограничимся при решении этого уравнения линейными членами по малой поправке $H_{\mathcal{F}}(t)$, описывающей взаимодействие системы с внешним полем. В результате получаем простое выражение

$$\rho(t, 0) = \rho^1(t, 0) - i \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon + iL)t_1\} iL_{\mathcal{F}} \rho^1(t + t_1, 0),$$

где $\rho^1(t, 0) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp\{(\varepsilon + iL)t_1\} \overline{\rho(t, 0)}.$ (3.14)

В следующем разделе мы, используя выражение (3.14), построим выражение для линейного отклика неравновесной системы и выразим обобщенную восприимчивость системы через неравновесные корреляционные функции, вычисление которых производится с помощью статистического оператора, описывающего исходное неравновесное распределение.

3.3 Обобщенная восприимчивость неравновесной системы

Определим отклик неравновесной системы как изменение среднего значения базисного оператора $\mathcal{M}$:

$$\Delta\langle\mathcal{M}\rangle_t = \text{SP}\{\mathcal{M}\overline{\rho(t,0)}\} - \text{SP}\{\mathcal{M}\rho^0(t,0)\}, \quad (3.15)$$

где $\rho^0(t,0)$ —статистическое распределение, описывающее исходный неравновесный процесс.

Если подставить в формулу (3.15) выражение (3.11) для $\overline{\rho(t,0)}$, то отклик может быть записан в виде

$$\Delta\langle\mathcal{M}\rangle_t = -\langle\mathcal{M}\mathcal{M}^+\rangle_t\varphi(t). \quad (3.16)$$

При записи этого выражения мы ввели новое "скалярное" произведение операторов по неравновесному состоянию системы, которое является обобщением скалярного произведения Мори и переходит в него для случая равновесного распределения:

$$\langle\mathcal{B}\mathcal{M}^+\rangle_t = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \text{SP}\{\mathcal{B}e^{iLt_1}[\mathcal{M}^+, \rho^0(t+t_1,0)]\}. \quad (3.17)$$

В определении (3.17) $\mathcal{B}$ и $\mathcal{M}$ —некоторые операторы.

Формула (3.16) определяет отклик системы на внутреннее поле $\varphi(t)$, а нас интересует отклик на внешнее приложенное поле $\mathcal{F}(t)$. Для того чтобы найти интересующий нас отклик, необходимо выразить $\varphi(t)$ через $\mathcal{F}(t)$.

Связь этих функций легко может быть получена из условия

$$\text{SP}\{\mathcal{M}(\rho(t,0) - \overline{\rho(t,0)})\} = 0,$$

которому, в соответствии с общими идеями метода НСО, удовлетворяет набор базисных операторов $\mathcal{M}$.

Интегрируя выражение $\rho^1(t, 0)$ по частям с учетом результатов (3.11), (3.14), найдем уравнение для $\Delta\rho(t, 0) = \rho(t, 0) - \rho(t, 0)$:

$$\begin{aligned} \Delta\rho(t, 0) = & \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{\varepsilon t_2} e^{iL(t_1+t_2)} \times \\ & \times \{[\dot{\mathcal{M}}^+, \rho^0(t+t_1+t_2, 0)]\varphi(t+t_1) + \\ & + [\mathcal{M}^+, \rho^0(t+t_1+t_2, 0)]\dot{\varphi}(t+t_1)\} - \\ & - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{(\varepsilon+iL)t_1} [A^+, \rho^0(t+t_1, 0)]\mathcal{F}(t+t_1). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Для продолжения исследования удобно перейти от временного к частотному представлению. Мы будем считать, что функция $\mathcal{F}(t)$ изменяется по гармоническому закону. Поскольку нас интересует линейное приближение, то можно считать, что и $\varphi(t)$ будут изменяться также по гармоническому закону. Вводя обозначения

$$\mathcal{F}(t) = \mathcal{F}(\omega)e^{i\omega t}, \quad \varphi(t) = \varphi(\omega)e^{i\omega t}$$

и

$$\langle \mathcal{M} \rangle_t^\omega = \text{SP}\{\mathcal{M}\rho^0(t)\}e^{i\omega t},$$

из условия $\text{SP}\{\mathcal{M}\Delta\rho(t)\} = 0$, с учетом (3.18), получаем связь между $\varphi(\omega)$ и $\mathcal{F}(\omega)$:

$$\begin{aligned} & [\langle \mathcal{M}, \dot{\mathcal{M}}^+ \rangle_t^\omega - i\omega \langle \mathcal{M}, \mathcal{M}^+ \rangle_t^\omega] \varphi(\omega) = \\ & = [\langle \mathcal{M}, \dot{A}^+ \rangle_t^\omega + \varepsilon \langle \mathcal{M}, A^+ \rangle_t^\omega] \mathcal{F}(\omega). \end{aligned} \quad (3.19)$$

Появившаяся в выражении (3.19) корреляционная функция, зависящая от частоты, имеет вид

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{M}, \mathcal{M}^+ \rangle_t^\omega = & \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{\varepsilon t_2} \times \\ & \times \text{SP}\{\mathcal{M}e^{iL(t_1+t_2)}[\mathcal{M}^+, \rho^0(t+t_1+t_2, 0)]\}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

При выводе уравнения связи (3.19) мы преобразовали последний член уравнения (3.18) с помощью тождества

$$\begin{aligned} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{(\varepsilon+iL)t_1} [\dot{A}, \rho^0(t+t_1, 0)] &= \frac{1}{i\hbar} [A, \rho^0(t, 0)] - \\ &- \varepsilon \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{(\varepsilon+iL)t_1} [A, \rho^0(t+t_1, 0)], \end{aligned} \quad (3.21)$$

которое легко доказывается, если считать $\rho^0(t, 0)$ точным интегралом уравнения Лиувилля.

Полученные результаты (3.16) и (3.19) позволяют получить выражение для изменения среднего значения базисного оператора $\mathcal{M}$:

$$\Delta \langle \mathcal{M} \rangle_t^\omega = \chi_{\mathcal{M}A}(t, \omega) \mathcal{F}(\omega) \quad (3.22)$$

и записать его через компоненты обобщенной восприимчивости:

$$\chi_{\mathcal{M}A}(t, \omega) = \chi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(t, 0) \frac{\langle \mathcal{M}, \dot{A}^+ \rangle_t^\omega + \varepsilon \langle \mathcal{M}, A^+ \rangle_t^\omega}{\langle \mathcal{M}, \dot{\mathcal{M}}^+ \rangle_t^\omega - i\omega \langle \mathcal{M}, \mathcal{M}^+ \rangle_t^\omega}. \quad (3.23)$$

Выражение $\chi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(t, 0)$ представляет собой статический адмиттанс и выражается через неравновесную корреляционную функцию

$$\chi_{\mathcal{M}\mathcal{M}}(t, 0) = -\langle \mathcal{M}, \mathcal{M}^+ \rangle_t. \quad (3.24)$$

Совершенно аналогично можно записать и выражение для изменения среднего значения некоторого другого оператора B , не принадлежащего к набору базисных операторов. В этом случае, определяя

$$\Delta \langle B \rangle_t^\omega = \text{SP}\{B(\rho(t, 0) - \rho^0(t, 0))\} e^{i\omega t}$$

и используя уравнения (3.18) и (3.11), имеем

$$\begin{aligned} \Delta \langle B \rangle_t^\omega &= -[\langle B, \mathcal{M}^+ \rangle_t - \langle B, \dot{\mathcal{M}}^+ \rangle_t^\omega + \\ &+ i\omega \langle B, \mathcal{M}^+ \rangle_t^\omega] \varphi(\omega) - [\langle B, \dot{A}^+ \rangle_t^\omega + \varepsilon \langle B, A^+ \rangle_t^\omega] \mathcal{F}(\omega). \end{aligned}$$

Подставляя в последнюю формулу значение $\varphi(\omega)$, найденное из выражения (3.19), получаем

$$\Delta \langle B \rangle_t^\omega = \chi_{BA}(t, \omega) \mathcal{F}(\omega), \quad (3.25)$$

а обобщенная восприимчивость $\chi_{BA}(t, \omega)$ в этом случае может быть записана в форме

$$\chi_{BA}(t, \omega) = -\varepsilon \langle B, \mathcal{M}^+ \rangle_t^\omega \chi_{MA}(t, \omega) - [\langle B, \dot{A}^+ \rangle_t^\omega + \varepsilon \langle B, A^+ \rangle_t^\omega +]. \quad (3.26)$$

При записи формулы (3.26) мы воспользовались соотношением

$$\langle B, \dot{\mathcal{M}}^+ \rangle_t^\omega = \langle B, \mathcal{M}^+ \rangle - (\varepsilon - i\omega) \langle B, \mathcal{M}^+ \rangle_t^\omega,$$

которое легко проверяется интегрированием левой части этого тождества по частям.

Интересно, что, несмотря на особую роль операторов $\mathcal{M}$ в излагаемой теории, выражение для динамической восприимчивости $\chi_{MA}(t, \omega)$ легко получается из формулы (3.26), если в последней просто заменить оператор B на оператор $\mathcal{M}$.

Завершая настоящий раздел, необходимо сравнить результаты (3.23), (3.26) с известными результатами, которые получаются для отклика равновесных систем.

Покажем, что скалярное произведение операторов, определенное нами соотношением (3.17), переходит в случае равновесного распределения в обычное скалярное произведение Мори (2.81). Чтобы в этом убедиться, достаточно преобразовать (3.17), воспользовавшись тождеством Кубо, и затем произвести интегрирование по частям. Тогда

$$\langle B, \mathcal{M}^+ \rangle = \beta \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 d\tau \text{SP} \{ B e^{iLt_1} \rho_0^\tau \dot{\mathcal{M}}^+ \rho_0^{1-\tau} \} = \beta(B, \mathcal{M}^+),$$

где β — обратная температура. Последнее соотношение справедливо, если операторы B и $\mathcal{M}$ удовлетворяют принципу ослабления корреляций:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \text{SP} \{ B e^{iLt_1} \mathcal{M}^+ \} = \langle B \rangle_0 \langle \mathcal{M}^+ \rangle_0.$$

Это требование, по-видимому, не является слишком жестким ограничением на природу операторных величин B и $\mathcal{M}$ для систем с "перемешиванием", в которых только и возможны релаксационные явления.

Итак, мы показали, что скалярное произведение (3.17) переходит в обычное скалярное произведение операторов Мори,

если неравновесное распределение $\rho^0(t, 0)$ заменить на равновесное ρ_0 .

Для того чтобы доказать, что выражения (3.23), (3.26) имеют правильный предельный переход к случаю линейного отклика равновесных систем, необходимо вывести формулы линейного отклика заново, пользуясь стандартной методикой НСО, рассмотренной в главе 2. Поскольку это не представляет никаких проблем и является прекрасным упражнением, мы оставим эту тему для практических занятий, сославшись лишь на то, что получающийся результат для изотермического отклика равновесной системы имеет точно такую же структуру, как и формула (3.23), отличаясь лишь заменой скалярного произведения (3.17) на скалярное произведение (2.81).

3.4 Оператор проектирования для неравновесных систем. Магнитная восприимчивость

Рассмотрим применение общих формул теории линейного отклика неравновесных систем (3.23), (3.26) для вычисления магнитной восприимчивости.

Пусть на систему магнитных моментов $\vec{M}$ действует переменное магнитное поле $\vec{B}(t)$. Для перехода к этому случаю в общих формулах предыдущего раздела следует произвести замены:

$$A^+ \mathcal{F}(t) \rightarrow M^+ B(t); \quad \mathcal{M} \varphi(t) \rightarrow M^+ b(t),$$

где M — операторный вектор-столбец с компонентами полного магнитного момента электронов, B — вектор-строка, составленная из компонент вектора магнитной индукции внешнего электромагнитного поля. Для простоты пренебрегаем пространственной неоднородностью электромагнитного поля.

Аналогично определено и произведение $M^+ b(t)$, где внутреннее неравновесное поле $b(t)$ представляет собой индуцированное внешним полем термическое возмущение, связанное с намагниченностью системы $m(t) = \Delta \langle M \rangle_t$ соотношением

$$m(t) = -\langle M, M^+ \rangle_t b(t). \quad (3.27)$$

Определяя динамическую магнитную восприимчивость соотношением

$$m(t, \omega) = \chi(t, \omega) B(\omega)$$

и используя выражение (3.23) для магнитной восприимчивости, получаем

$$\chi(t, \omega) = \chi(t, 0) \frac{1}{T(t, \omega) - i\omega} (T(t, \omega + \varepsilon), \quad (3.28)$$

где мы снова ввели в рассмотрение транспортную матрицу

$$T(t, \omega) = \frac{1}{\langle M, M^+ \rangle_t^\omega} \langle M, \dot{M}^+ \rangle_t^\omega \quad (3.29)$$

и статическую магнитную восприимчивость

$$\chi(t, 0) = -\langle M, M^+ \rangle_t. \quad (3.30)$$

Зависимость магнитной восприимчивости от времени t связана с временной зависимостью исходного неравновесного распределения. В задачах, которые реально удастся решить таким методом, исходное неравновесное распределение оказывается стационарным и не зависит от времени t . В дальнейшем мы будем считать, что реализуется именно этот случай.

Введенная формулой (3.29) транспортная матрица играет в неравновесном случае точно такую же роль, как и в случае отклика равновесной системы. В частности, в режиме свободной релаксации, когда амплитуда внешнего магнитного поля равна нулю, транспортная матрица определяет спектр нормальных мод системы - см. (2.75). В полной аналогии с равновесным случаем [см. формулы (2.76)-(2.79)] можно ввести и неравновесную функцию Грина соотношением

$$G(t, \omega) = \frac{1}{T(t, \omega) - i\omega + \varepsilon} = \frac{1}{\langle M, M^+ \rangle_t} \langle M, M^+ \rangle_t^\omega. \quad (3.31)$$

Таким образом, дальнейшая проблема вычисления магнитной восприимчивости сводится к нахождению транспортной матрицы $T(t, \omega)$ или функции Грина $G(t, \omega)$, что в свою очередь, требует применения техники операторов проектирования, пригодной для использования в случае неравновесных систем.

Такой оператор проектирования можно построить по аналогии с оператором проектирования Мори (2.80), (2.83), просто заменив скалярное произведение операторов Мори скалярным

произведением, определенным соотношением (3.17). В итоге получаем:

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_t A &= \langle A, M^+ \rangle_t \frac{1}{\langle M, M^+ \rangle_t} M; \\ \mathcal{P}_t A^+ &= M^+ \frac{1}{\langle M, M^+ \rangle_t} \langle M, A^+ \rangle_t; \\ \mathcal{P}_t(1 - \mathcal{P}_t)A &= 0; \quad \mathcal{P}_t M = M; \quad \mathcal{P}_t^2 M = M.\end{aligned}\quad (3.32)$$

В определении (3.32) индекс t у оператора проектирования указывает на то, что такой оператор в общем случае будет зависеть от времени, поскольку от времени зависит исходное неравновесное распределение. В дальнейшем мы будем считать, что исходное неравновесное распределение является стационарным, и опустим нижний индекс t как у оператора проектирования, так и у корреляционных функций.

Поскольку введенное скалярное произведение (3.17) при переходе к равновесию превращается в скалярное произведение Мори, то и проекционные операторы (3.32) в равновесном случае переходят в проекционные операторы (2.80)

Поэтому наша задача существенно упрощается и фактически сводится к повторению выкладок, которые мы проделали в разделе 2.8. В них просто следует заменить оператор P^+ на M^+ и равновесное скалярное произведение операторов — его неравновесным аналогом. В результате снова получаем

$$\begin{aligned}\overline{T}(\omega) &= i\overline{\Omega} + \overline{\Sigma}(\omega); \\ i\overline{\Omega} &= \frac{1}{\langle M, M^+ \rangle} \langle M, \mathcal{P}\dot{M}^+ \rangle; \\ \overline{\Sigma}(\omega) &= \frac{1}{\langle M, M^+ \rangle} \langle f, \frac{1}{-i\omega + \varepsilon + (1 - \mathcal{P})L} f^+ \rangle,\end{aligned}\quad (3.33)$$

где $f = (1 - \mathcal{P})\dot{M}$.

Заканчивая рассмотрение проблемы вычисления магнитной восприимчивости неравновесной системы, мы можем подвести некоторые итоги.

Структура компонент тензора магнитной восприимчивости в неравновесном случае осталась, по существу, без изменений. Изменилось лишь определение скалярного произведения двух операторов. Так, для поперечной парамагнитной восприимчивости электронного газа из приведенных выше формул снова

получаются выражения, имеющие точно такую же структуру, как равновесная восприимчивость, определяемая соотношениями (2.139), (2.140), отличаясь от них лишь видом скалярного произведения операторов и некоторыми обозначениями.

Вычисление неравновесных корреляционных функций представляет определенный интерес, и мы займемся их анализом на примере неравновесной электропроводности, который будет рассматриваться ниже, поскольку в этом случае имеются хорошо известные результаты, полученные методом кинетического уравнения [?, ?, bikk-14] что позволяет произвести детальное сравнение результатов двух различных методик.

3.5 Электропроводность сильнонеравновесной системы

Рассмотрим пример использования развитой методики вычисления линейного отклика неравновесной системы для частного случая вычисления электропроводности.

В этом случае в общих формулах раздела 3.3 следует сделать замены:

$$A^+ \rightarrow eX^\alpha; \quad \mathcal{F}(t) \rightarrow E^\alpha(t);$$

$$\mathcal{M} \rightarrow P^\beta; \quad \varphi(t) \rightarrow \beta V^\beta(t).$$

Использованные здесь обозначения совпадают с аналогичными обозначениями раздела 2.7.

Для упрощения записи, где это возможно, не будем выписывать индексы тензорных величин, поскольку при конкретных вычислениях мы все равно будем рассматривать случай изотропного закона дисперсии и изотропного рассеяния электронов, при котором отличны от нуля лишь диагональные компоненты тензора электропроводности.

Используя уравнение (3.23), находим

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= -\frac{e^2}{m^2} \frac{\langle P, P^+ \rangle}{T(\omega) - i\omega}; \\ T(\omega) &= \frac{1}{\langle P, P^+ \rangle} \langle P, \dot{P}^+ \rangle^\omega. \end{aligned} \quad (3.34)$$

При записи выражения (3.34) мы считаем, что величины P, P^+ представляют собой вектор-строку и вектор-столбец,

составленные из декартовых компонент оператора полного импульса электронов. Кроме того, при выводе этого соотношения мы воспользовались снова теоремой Абеля и принципом ослабления корреляций, полагая

$$\begin{aligned} \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{\varepsilon t_2} \text{SP}\{[P, X^+(t_1 + t_2)]\rho^0(t + t_1 + t_2, 0)\} = \\ = \lim_{t_2 \rightarrow -\infty} \text{SP}\{[P, X^+(t_1 + t_2)]\rho^0(t + t_1 + t_2, 0)\} = 0, \end{aligned}$$

если операторы P, X^+ удовлетворяют принципу ослабления корреляций.

Как и в случае магнитной восприимчивости, транспортную матрицу $T(\omega)$ можно записать в виде $T(\omega) = i\Omega + \Sigma(\omega)$, причем

$$\begin{aligned} i\bar{\Omega} &= \frac{1}{\langle P, P^+ \rangle} \langle P, \mathcal{P}\dot{P}^+ \rangle; \\ \bar{\Sigma}(\omega) &= \frac{1}{\langle P, P^+ \rangle} \langle f, \frac{1}{-i\omega + \varepsilon + (1 - \mathcal{P})L} f^+ \rangle; \\ \mathcal{P}A^+ &= P^+ \frac{1}{\langle P, P^+ \rangle} \langle P, A^+ \rangle; \quad f = (1 - \mathcal{P})\dot{P}. \end{aligned} \quad (3.35)$$

Формулы, приведенные выше, все еще являются достаточно общими и справедливы для любого стационарного неравновесного распределения.

Для дальнейшего изложения мы должны конкретизировать выбор исходного неравновесного распределения. Будем считать, что это распределение характеризуется обратными температурами $\beta_k, \beta_s, \beta_p$ подсистем кристалла К, S, Р (обозначения подсистем К, S см. в разделе 2.10; Р означает подсистему длинноволновых фононов) и задается квазиравновесным распределением следующего вида:

$$\begin{aligned} \rho_q &= \exp\{-\Phi - \beta_k H_k - \beta_s H_s - \beta_p H_p\}; \\ \Phi &= \ln \text{SP}\{\exp(-\beta_k H_k - \beta_s H_s - \beta_p H_p)\}; \\ H_k &= \sum_{\vec{p}, \sigma} \epsilon_{\vec{p}} a_{\vec{p}\sigma}^+ a_{\vec{p}\sigma}; \quad H_s = - \sum_{\vec{p}, \sigma} \hbar \omega_s \sigma a_{\vec{p}\sigma}^+ a_{\vec{p}\sigma}; \\ H_p &= \sum_{\vec{q}, \lambda} \hbar \Omega_{q, \lambda} (b_{q, \lambda}^+ b_{q, \lambda} + 1/2); \quad \epsilon_p = \frac{p^2}{2m}; \quad \omega_s = \frac{g\mu_b H}{\hbar}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

где $a_{\vec{p}\sigma}^+$, $a_{\vec{p}\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов в состоянии с импульсом $\vec{p}$ и проекцией спина $\sigma = \pm \frac{1}{2}$ на ось z; $b_{\vec{q},\lambda}^+$, $b_{\vec{q},\lambda}$ — операторы рождения и уничтожения фононов с волновым вектором $\vec{q}$ и поляризацией λ ; $\hbar\Omega_{q,\lambda}$ — энергия фонона; g — фактор спектроскопического расщепления; μ_b — магнетон Бора; H — напряженность классического магнитного поля.

Будем анализировать электропроводность в борновском приближении. Это означает, что при вычислении обратного времени релаксации полного импульса электронной системы (или функции памяти $\bar{\Sigma}$) нужно ограничиться лишь членами второго порядка по взаимодействию с рассеивателями (фононами, например). По этой причине неравновесный статистический оператор $\rho^0(t, 0)$ можно заменить на квазиравновесное распределение (3.36), при записи которого мы предусмотрительно опустили гамильтониан электрон-фононного взаимодействия.

Сделаем еще одно упрощение и ограничимся вычислением статической электропроводности. Это приближение в действительности хорошо работает при условии $\frac{1}{\tau} \gg \omega$, что в обычных материалах хорошо выполняется вплоть до частот оптического диапазона.

С учетом сделанных замечаний выражение (3.34) для статического случая можно записать в виде

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m}; \quad \frac{1}{\tau} = \text{Re} \bar{\Sigma} = -\frac{1}{n m} \times \quad (3.37)$$

$$\times \int_{-\infty}^0 dt_1 \int_{-\infty}^0 dt_2 e^{\epsilon(t_1+t_2)} \text{SP} \{ \dot{P}_{(p)}^\alpha e^{iL(t_1+t_2)} \frac{1}{i\hbar} [\dot{P}_{(p)}^\beta, \rho_q] \};$$

$$P_{(p)}^\alpha = \frac{1}{i\hbar} [P^\alpha, H_{ep}; \quad iLA = \frac{1}{i\hbar} [A, H_k + H_s + H_p],$$

где H_{ep} — гамильтониан электрон-фононного взаимодействия.

При выводе формулы (3.37) мы учли, что

$$\langle P, P^+ \rangle = -nm, \quad \text{а} \quad \langle P^\alpha \dot{P}^\beta \rangle = 0.$$

Последнее соотношение легко доказать, если вспомнить определение корреляционной функции $\langle P^\alpha \dot{P}^\beta \rangle$. Действительно, воспользовавшись соотношением (3.17), получаем

$$\begin{aligned}
\langle P^\alpha \dot{P}^\beta \rangle &= \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \frac{d}{dt_1} \text{SP} \{ P^\alpha e^{iLt_1} \frac{1}{i\hbar} [P^\beta, \rho^0(t+t_1, 0)] \} = \\
&= \frac{1}{i\hbar} \text{SP} \{ P^\alpha [P^\beta, \rho^0(t, 0)] \} - \varepsilon \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \times \\
&\quad \times \text{SP} \{ P^\alpha e^{iLt_1} \frac{1}{i\hbar} [P^\beta, \rho^0(t+t_1, 0)] \} = 0.
\end{aligned}$$

В последнем выражении первый член равен нулю из-за того, что компоненты оператора полного импульса коммутируют между собой. Второй равен нулю - в силу того, что любые два оператора, взятые в разные моменты времени, коммутируют между собой, если разность времен стремится к бесконечности (предполагается, что операторы удовлетворяют принципу ослабления корреляций).

Как следует из выражения (3.37), вычисление неравновесной электропроводности свелось к вычислению обратного времени релаксации. Будем считать, что сопротивление определяется рассеянием электронов на фононах. Не конкретизируя излишне механизм электрон-фононного взаимодействия, запишем гамильтониан H_{ep} в представлении вторичного квантования по электронным переменным в следующем виде:

$$H_{ep} = \sum_{\substack{\vec{q}, \lambda \\ \vec{p}' \vec{p} \sigma}} (U_{\vec{p}' \vec{p}}^{\vec{q} \lambda} b_{\vec{q} \lambda} + U_{\vec{p}' \vec{p}}^{-\vec{q} \lambda} b_{\vec{q} \lambda}^+) a_{\vec{p}' \sigma}^+ a_{\vec{p} \sigma},$$

где матричные элементы $U_{\vec{p}' \vec{p}}^{\vec{q} \lambda}$ определены соотношением

$$U_{\vec{p}' \vec{p}}^{\vec{q} \lambda} = C_{\vec{q} \lambda} \langle \vec{P}' | e^{i\vec{q} \vec{X}} | \vec{p} \rangle,$$

$|\vec{p}\rangle$ - нормированная система собственных функций электронов проводимости, $C_{\vec{q} \lambda}$ - константа электрон- фононной связи.

Используя этот гамильтониан взаимодействия, найдем величину $\dot{P}_{(p)}^\alpha$ в формуле (3.37):

$$\dot{P}_{(p)}^\alpha = -i \sum_{\substack{\vec{q}, \lambda \\ \vec{p}' \vec{p} \sigma}} q^\alpha \{ (U_{\vec{p}' \vec{p}}^{\vec{q} \lambda} b_{\vec{q} \lambda}(t) - U_{\vec{p}' \vec{p}}^{-\vec{q} \lambda} b_{\vec{q} \lambda}^+(t) \} a_{\vec{p}' \sigma}^+(t) a_{\vec{p} \sigma}(t).$$

Наконец, подставляя последнее выражение в формулу (3.37) для обратного времени релаксации, получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & -\frac{1}{3nm} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\vec{q}, \lambda \\ \vec{p}' \vec{p} \sigma}} |U_{\vec{p}' \vec{p}}^{\vec{q} \lambda}|^2 (\hbar q)^2 \{ (N_{\vec{q}} + 1) f'_{\vec{p}' \sigma} (1 - f_{\vec{p} \sigma}) + \\ & + N_{\vec{q}} f'_{\vec{p}' \sigma} f_{\vec{p} \sigma} \} \delta(\epsilon_{\vec{p}' \sigma} - \epsilon_{\vec{p} \sigma} - \hbar \Omega \vec{q} \lambda); \quad N_{\vec{q}} = \langle b_{\vec{q} \lambda}^+ b_{\vec{q} \lambda} \rangle; \\ f_{\vec{p} \sigma} = & \langle a_{\vec{p} \sigma}^+ a_{\vec{p} \sigma} \rangle = (\exp\{\beta_k \epsilon_{\vec{p} \sigma} - \beta_s \hbar \omega_s \sigma - \beta \zeta\} + 1)^{-1}. \end{aligned} \quad (3.38)$$

В этой формуле $f'_{\vec{p}' \sigma}$ означает производную по энергии неравновесной функции распределения электронов, ζ - неравновесный химический потенциал.

Выражение (3.38) для обратного времени релаксации неравновесных электронов находится в полном соответствии с результатом, который получается для частоты релаксации импульса неравновесных электронов в методе кинетического уравнения [?, bikk-14]

Завершая эту главу, необходимо отметить, что полученные здесь результаты можно найти, как это уже отмечалось, другим способом, совершенно не интересуясь тем, как возникло новое неравновесное распределение при включении дополнительного измерительного поля. По существу, это просто обобщения формальной теории линейного отклика Кубо (краткое изложение метода Кубо можно найти в работе [?, bikk-14] на случай отклика неравновесных систем.

Пусть на неравновесную систему, которая описывается гамильтонианом H , действует дополнительное слабое поле $H_F(t) = -AF(t)$.

Запишем уравнение Лиувилля, которому удовлетворяет новое неравновесное распределение $\rho(t, 0)$:

$$\frac{\partial \rho(t, 0)}{\partial t} + [iL + iL_F(t)] \rho(t, 0) = -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho^0(t, 0)).$$

Здесь $\rho^0(t, 0)$ - исходное неравновесное распределение системы, iL , $iL_F(t)$ - операторы Лиувилля, соответствующие гамильтонианам H и $H_F(t)$.

Естественным начальным условием для распределения $\rho(t)$ можно считать его совпадение с исходным неравновесным распределением $\rho^0(t, 0)$ в момент времени $t = -\infty$, когда было включено внешнее поле.

В этом случае формула для неравновесного адмиттанса в полном соответствии с теорией Кубо будет выражаться через коммутаторную функцию Грина. Например, в случае электропроводности, по аналогии с линейным случаем, получаем

$$\sigma(t, \omega) = -\frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{(\varepsilon - i\omega)t_1} \text{SP} \left\{ P e^{iLt_1} \frac{1}{i\hbar} [X^+, \rho^0(t + t_1, 0)] \right\}.$$

Эту формулу легко преобразовать к результату (3.34), полученному нами ранее. Воспользуемся для этого операторным тождеством (3.21), которое является обобщением тождества Кубо на случай неравновесного распределения и принципом ослабления корреляций.

В результате простых вычислений получаем

$$\sigma(t, \omega) = -\frac{e^2}{m^2} \langle P, p^+ \rangle_t G(t, \omega); \quad G(t, \omega) = \frac{1}{\langle P, p^+ \rangle_t} \langle P, p^+ \rangle_t^\omega.$$

Если учесть связь функции Грина $G(t, \omega)$ с транспортной матрицей $T(t, \omega)$, определенной соотношением (3.31), то сразу видно, что приведенное выше выражение для неравновесной электропроводности совпадает с полученным ранее результатом (3.34).

Глава 4

Основное кинетическое уравнение

4.1 Введение

В этой главе мы познакомимся с методом основного кинетического уравнения и подробно рассмотрим его применение для решения задач физической кинетики.

Будем называть основным кинетическим уравнением уравнение движения для некоторой части статистического оператора. Выделение этой части не является произвольным и должно удовлетворять принципам, сформулированным в последнем разделе главы 1. Рискую повторить некоторые положения, обсудим еще раз программу построения теории необратимых процессов [?, ба-9]

1. Уравнения Больцмана, Фоккера-Планка представляют собой замкнутые марковские (т.е. не учитывающие запаздывания) уравнения, описывающие установление теплового равновесия в системе. Как было показано в главе 1, для полного статистического оператора невозможно построить уравнение движения, описывающее необратимую эволюцию. Действительно, материал, изложенный в главах 2 – 3, позволяет убедиться, что даже в методе НСО, который удовлетворяет необратимому во времени уравнению движения, приходится обращаться к методике операторов проектирования, чтобы получить правильные выражения для кинетических коэффициентов. По этой причине естественно попробовать сразу отпроектировать статистический оператор и рассматривать только ту его часть, которая в состоянии описать необратимую эволюцию системы.

При этом можно ограничиться простейшим предположением, а именно: считать, что статистический оператор можно представить в виде суммы двух членов:

$$\rho(t) = \mathcal{P}\rho(t) + (1 - \mathcal{P})\rho(t). \quad (4.1)$$

Разбиение на два слагаемых производится таким образом, чтобы для величины $\mathcal{P}\rho(t)$ можно было бы сформулировать замкнутое уравнение. Все существующие теории исходят из того, что оставшаяся часть статистического оператора $(1 - \mathcal{P})\rho(t)$ вообще не дает вклада в наблюдаемую динамику.

Необходимо подчеркнуть, что разделение статистического оператора на две части само по себе является тривиальным и ничего нового не дает, поскольку всегда можно величину A представить в виде $B + (A - B)$. Для того чтобы представление (4.1) могло служить основой для построения теории, необходимо, чтобы это разделение было естественным и соответствовало выделению медленной кинетической части и быстро осциллирующей динамической части. Далее, для самосогласованности теории операторы $\mathcal{P}$ и $(1 - \mathcal{P})$ должны обладать свойствами проекционных операторов:

$$\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}, \quad (1 - \mathcal{P})^2 = (1 - \mathcal{P}), \quad \mathcal{P}(1 - \mathcal{P}) = 0. \quad (4.2)$$

Соотношения (4.2) гарантируют, что операторы $\mathcal{P}\rho(t)$ и $(1 - \mathcal{P})\rho(t)$ являются ортогональными в некотором смысле и создают предпосылки для разделения динамики величин $\mathcal{P}\rho(t)$ и $(1 - \mathcal{P})\rho(t)$.

2. Наиболее важным свойством разбиения должна быть возможность построения замкнутого уравнения для кинетической части $\mathcal{P}\rho(t)$. Иначе говоря, должна возникнуть субдинамика величины $\mathcal{P}\rho(t)$. Для этого оператор проектирования должен обладать некоторыми дополнительными свойствами. Действительно, пусть $U(t)$ – оператор эволюции, определяющий изменение статистического оператора во времени ($\rho(t) = U(t)\rho(0)$), а $W(t)$ – оператор эволюции, описывающий марковскую динамику кинетической части статистического оператора $\bar{\rho}(t) = \mathcal{P}\rho(t)$. Введенная последним соотношением величина $\bar{\rho}(t)$ играет роль "релевантной" части статистического оператора. Если $W(t)$ является оператором эволюции для $\bar{\rho}(t)$, то должно выполняться уравнение $\bar{\rho}(t) = W(t)\bar{\rho}(0)$, или, вспоминая определение $\bar{\rho}(t)$, получаем $\mathcal{P}\rho(t) = W(t)\mathcal{P}\rho(0)$.

С другой стороны, это же самое соотношение можно написать иначе, учитывая уравнение движения статистического оператора $\rho(t) = U(t)\rho(0)$. Действительно, имеем достаточно

очевидное равенство $\mathcal{P}U(t)\rho(0) = W(t)\mathcal{P}\rho(0)$. Отсюда следует "сплетающее" соотношение

$$\mathcal{P}U(t) = W(t)\mathcal{P}, \quad (4.3)$$

которое позволяет контролировать правильность развиваемой теории.

Сформулированная выше программа может приводить к совершенно различным уравнениям. Причина этого достаточно очевидна, поскольку единственным для каждой системы является только состояние термодинамического равновесия. Неравновесных же состояний существует бесчисленное множество. Так как "класс" неравновесных состояний определяется выбором оператора проектирования, то очевидно, что и различных проекционных операторов можно определить сколько угодно. В предыдущих главах мы познакомились с проекционными операторами, проектирующими динамические переменные на некоторый базисный набор операторов. В следующих разделах настоящей главы мы познакомимся с некоторыми из возможных определений оператора проектирования для статистического распределения и использованием этого подхода для вычисления кинетических коэффициентов.

4.2 Кинетическое уравнение Цванцига

Знакомство с методом основных кинетических уравнений начнем с уравнения Цванцига, полученного им в работе [7]. Хотя непосредственно использовать это уравнение для расчета кинетических коэффициентов не представляется возможным из-за того, что оператор проектирования, использованный Цванцигом для иллюстрации метода, выделяет динамику системы в импульсном пространстве, полностью усредняя движение в координатном пространстве. Тем не менее все основные идеи метода проекционных операторов проследить по этой работе очень легко.

Будем исходить из уравнения Лиувилля (1.30)

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(t) + iL\rho(t) = 0 \quad (4.4)$$

для статистического оператора, которое справедливо как в классическом, так и в квантовом случаях. Хотя дальнейшее

рассмотрение с одинаковым успехом применимо для классических и квантовых систем, для определенности мы будем иметь в виду квантовый случай.

Введем линейный, не зависящий от времени оператор проектирования $\mathcal{P}$ и разделим статистический оператор $\rho(t)$ на два слагаемых:

$$\rho(t) = \bar{\rho}(t) + \tilde{\rho}(t), \quad \bar{\rho}(t) = \mathcal{P}\rho(t), \quad \tilde{\rho}(t) = (1 - \mathcal{P})\rho(t). \quad (4.5)$$

Поддействуем операторами $\mathcal{P}$ и $(1 - \mathcal{P})$ на левую и правую части уравнения Лиувилля (4.4). В результате получим уравнения

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial t} = \mathcal{P}iL(\bar{\rho}(t) + \tilde{\rho}(t)); \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} = (1 - \mathcal{P})iL(\bar{\rho}(t) + \tilde{\rho}(t)). \quad (4.7)$$

Для того чтобы система уравнений (4.6), (4.7) имела однозначное решение, необходимо задать значение статистического оператора в некоторый момент времени. Эта, казалось бы, формальная математическая процедура на самом деле имеет глубокий физический смысл, к обсуждению которого мы вернемся позднее.

Чтобы получить замкнутое уравнение для $\bar{\rho}(t)$, исключим $\tilde{\rho}(t)$ из правой части выражения (4.6). Произведем формальное интегрирование уравнения (4.7). Проще всего это выполнить следующим образом. Умножим левую и правую части уравнения (4.7) на оператор $\exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt\}$ слева и запишем его в виде

$$\frac{d}{dt} \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt\} \tilde{\rho}(t) = -i \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt\} (1 - \mathcal{P})L\bar{\rho}(t). \quad (4.8)$$

Формальное интегрирование уравнения (4.8) от некоторого начального момента времени t_0 до интересующего нас времени t дает

$$\begin{aligned} \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt\} \tilde{\rho}(t) - \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt_0\} \tilde{\rho}(t_0) = \\ = -i \int_{t_0}^t \exp\{i(1 - \mathcal{P})Lt'\} (1 - \mathcal{P})L\bar{\rho}(t') dt'. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Умножим левую и правую части уравнения (4.9) слева на оператор $\exp\{-i(1 - \mathcal{P})Lt\}$. Производя необходимые вычисления, получаем

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}(t) = & -i \int_{t_0}^t \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t' - t)\}(1 - \mathcal{P})L\tilde{\rho}(t')dt' + \\ & + \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t_0 - t)\}\tilde{\rho}(t_0).\end{aligned}\quad (4.10)$$

Подставляя выражение (4.10) в правую часть формулы (4.6), получаем уравнение для части статистического оператора $\tilde{\rho}(t)$, описывающей необратимую эволюцию системы:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} + i\mathcal{P}L\tilde{\rho}(t) = & \int_{t_0}^t \Sigma(t' - t)\tilde{\rho}(t')dt' - \\ & - i\mathcal{P}L \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t_0 - t)\}\tilde{\rho}(t_0).\end{aligned}\quad (4.11)$$

$$\Sigma(t' - t) = i\mathcal{P}L \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t' - t)\}i(1 - \mathcal{P})L \quad (4.12)$$

В выражениях (4.8), (4.12) экспоненциальные функции от операторных величин iL и $\mathcal{P}$ понимаются как соответствующие степенные ряды. Уравнение (4.11) все еще не является замкнутым уравнением, так как содержит величину $\tilde{\rho}(t_0)$ в начальный момент времени t_0 .

Теперь уместно вернуться к проблеме задания начального условия для уравнения Лиувилля (4.4). Задание статистического оператора в некоторый начальный момент времени равносильно заданию ансамбля одинаковых систем, эволюцию которого описывает уравнение Лиувилля, и поэтому очень важно. Более того, выбор начального условия может определить и класс решений уравнения Лиувилля.

Ясно, что для сколько-нибудь сложной системы нет никакой корректной в математическом смысле процедуры, позволяющей записать это начальное распределение. Конечно, всегда можно в качестве начального условия задать координаты и скорости всех частиц, составляющих систему в классическом случае или волновую функцию системы частиц в квантовом случае, но это будет формальное задание, которым все равно невозможно воспользоваться.

С другой стороны, как отмечалось в главе 1, для систем внутренне, т.е. по своему устройству, стохастических, начальное распределение ничего по существу не должно определять

уже через малый промежуток времени – порядка времени размешивания в системе. Поэтому начальное распределение можно выбрать достаточно произвольно. Этим произволом можно воспользоваться, если выбрать распределение так, чтобы зависимость его от динамических величин определялась медленно изменяющимися переменными (например, интегралами или квазиинтегралами движения). Смысл этого состоит в том, что обычно конкретный вид проекционного оператора, фигурирующего в теории, и начальное распределение выбираются согласованно, так что оператор проектирования не меняет начального распределения.

Следуя этим рекомендациям, выберем начальное распределение для уравнения (4.11) следующим образом:

$$\rho(t_0) = \bar{\rho}(t_0), \quad \tilde{\rho}(t_0) = 0. \quad (4.13)$$

Тогда основное кинетическое уравнение Цванцига можно записать в виде

$$\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial t} + i\mathcal{P}L\bar{\rho}(t) = \int_{t_0}^t \Sigma(t' - t)\bar{\rho}(t')dt'. \quad (4.14)$$

Ядро интегрального уравнения (4.14)

$$\Sigma(t' - t) = i\mathcal{P}L \exp\{i(1 - \mathcal{P})L(t' - t)\}i(1 - \mathcal{P})L \quad (4.15)$$

определяет "память" о всех предыдущих состояниях системы (аналог запаздывания в электродинамике). Таким образом, мы получили замкнутое уравнение, описывающее немарковскую и необратимую эволюцию части статистического оператора $\bar{\rho}(t)$. Если определить конкретный вид оператора проектирования и выражение для средних значений операторов физических величин, то уравнения (4.14), (4.15) могут быть использованы при вычислении кинетических коэффициентов. В следующих разделах мы рассмотрим более интересные с практической точки зрения приложения методики операторов проектирования, в частности, получим основное кинетическое уравнение для квазиравновесного распределения и покажем, как с помощью него получить выражение для кинетических коэффициентов сильнонеравновесной системы.

4.3 Основное кинетическое уравнение для квазиравновесного распределения и проекционный оператор Робертсона

Квазиравновесное распределение $\rho_q(t, 0)$, которое мы подробно рассмотрели в главе 2, представляет собой как раз некоторую часть НСО, с одной стороны, а с другой – квазиравновесное распределение позволяет вычислить средние значения базисных операторов, поскольку, в силу одного из основных положений метода НСО, средние значения базисных операторов, вычисленные с использованием истинного неравновесного распределения и квазиравновесного распределения, равны между собой - см. выражение (2.6).

Таким образом, если нам удастся построить замкнутое уравнение для определения квазиравновесного распределения и найти практический способ решения этого уравнения, позволяющий восстановить вид $\rho_q(t, 0)$ в явном виде, то это сразу позволит выразить кинетические коэффициенты через корреляционные функции операторов динамических величин, вычисленных с использованием квазиравновесного распределения.

Здесь уместно еще раз напомнить различие в программах построения кинетической теории, основанной на методиках кинетического уравнения, статистического оператора и основного кинетического уравнения.

В случае кинетического уравнения основной проблемой является нахождение неравновесной функции распределения, т.е. построение решения уравнения Больцмана. Если такая функция найдена, то нахождение кинетических коэффициентов сводится к квадратурам.

При квантово-статистическом подходе в методе Кубо, например, формальное решение уравнения Лиувилля получается относительно просто, и задача вычисления кинетических коэффициентов трансформируется в проблему правильного вычисления корреляционных функций.

Эта задача может быть решена корректно лишь в том случае, если заменить уравнения движения для операторов динамических величин на уравнения движения типа уравнений Ланжевена, для вывода которых используется методика операторов проектирования.

Следует особо подчеркнуть, что операторы проектирования используются здесь для построения правильных динамических уравнений равновесной системы.

В методе НСО мы имеем в каком-то смысле промежуточную ситуацию. С одной стороны, НСО строится лишь из квазиинтегралов движения, т.е. медленно изменяющихся динамических переменных в результате операции временного усреднения (2.52). Эта процедура замены точного статистического оператора НСО (2.52) сама является операцией проектирования (выделением некоторой части статистического оператора). Использование такого подхода позволяет получить замкнутые уравнения для нахождения неравновесных термодинамических параметров системы $F_n(t)$ - см., например, раздел 2.10.

На то, что здесь используется некоторое огрубленное описание, возникшее в результате временного усреднения, указывает тот факт, что число неравновесных параметров оказалось конечным (при точном динамическом описании это число должно быть порядка числа частиц в системе).

С другой стороны, в этом подходе динамические уравнения, которым удовлетворяют базисные операторы, являются стандартными уравнениями динамики Ньютона или Шредингера. По этой причине все равно необходимо привлекать идеологию операторов проектирования для построения правильных динамических уравнений в системах с размещиванием.

Наконец, возможен подход, при котором строится уравнение движения для квазиравновесного распределения сразу с использованием методики операторов проектирования.

Рассмотрим вывод этого уравнения.

Будем исходить из уравнения Лиувилля для НСО (2.54):

$$\frac{\partial \rho(t, 0)}{\partial t} + iL\rho(t, 0) = -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)); \quad \varepsilon \rightarrow +0. \quad (4.16)$$

Вычтем из левой и правой частей этого уравнения оператор

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)\rho(t).$$

В результате выполнения этой операции получаем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) &= -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) - \\ &- \left(\frac{\partial}{\partial t} + iL\right)\rho_q(t, 0). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Рассмотрим производную по времени от оператора $\rho_q(t, 0)$. Как уже отмечалось в главе 2, квазиравновесное распределение является функционалом от наблюдаемых средних значений $\langle P_n \rangle^t$, взятых в один и тот же момент времени t . Поэтому имеем

$$\frac{\partial \rho_q(t, 0)}{\partial t} = \sum_n \frac{\partial \rho_q(t, 0)}{\partial \langle P_n \rangle^t} \frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle^t. \quad (4.18)$$

Выражение (4.18) отличается от (2.7) только другим обозначением для квазиравновесного распределения, но для удобства читателя мы снова выписали эту формулу.

Поскольку

$$\langle P_n \rangle^t = \text{SP}\{P_n \rho(t, 0)\}; \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle^t = \text{SP}\{P_n \frac{\partial}{\partial t} \rho(t, 0)\},$$

то, используя уравнение движения для НСО (4.15), запишем последнее равенство в форме

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle P_n \rangle^t = -\text{SP}\{P_n iL(t) \rho(t, 0)\}.$$

В целях упрощения записи удобно ввести проекционный оператор Робертсона $\wp_q$, который мы определим соотношением

$$\wp_q(t)A = \sum_n \frac{\delta \rho_q(t)}{\delta \langle P_n \rangle^t} \text{SP}\{P_n A\}. \quad (4.19)$$

Используя оператор проектирования Робертсона, запишем уравнение (4.18) в виде

$$\frac{\partial \rho_q(t)}{\partial t} = -\frac{\partial \rho_q(t)}{\partial \langle P_n \rangle^t} \text{SP}\{P_n iL(t) \rho(t)\} = -\wp_q(t) iL(t) \rho(t).$$

Добавим и вычтем в правой части последней формулы член $\wp_q(t) iL \rho_q(t)$, что позволяет записать его в виде, который мы и будем использовать:

$$\frac{\partial \rho_q(t)}{\partial t} = -\wp_q(t) iL(t) \rho_q(t) - \wp_q(t) iL(t) (\rho(t) - \rho_q(t)). \quad (4.20)$$

Подставим этот результат в последний член правой части уравнения (4.17). Получаем уравнение для квазиравновесного распределения, которое еще не является замкнутым уравнением для $\rho_q(t)$, так как содержит НСО $\rho(t)$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + iL(t)\right)(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) = -\varepsilon(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) - \\ - (1 - \wp_q(t))iL(t)\rho_q(t) + \wp_q(t)iL(t)(\rho(t) - \rho_q(t)). \quad (4.21)$$

Преобразуем уравнение (4.21) к виду, который допускает интегрирование:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \varepsilon + (1 - \wp_q(t))iL(t)\right)(\rho(t, 0) - \rho_q(t, 0)) = \\ = -(1 - \wp_q(t))iL(t)\rho_q(t). \quad (4.22)$$

Оператор Лиувилля в уравнении (4.22) зависит от времени. По этой причине для интегрирования уравнения (4.22) необходимо ввести обобщенный оператор эволюции $U(t', t)$, описывающий эволюцию произвольной динамической величины от момента времени t до момента t' в том случае, когда гамильтониан системы зависит от времени.

Определим обобщенный оператор эволюции уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t'} U(t', t) = U(t', t)[1 - \wp_q(t')iL(t').$$

Естественным начальным условием для этого уравнения является равенство оператора эволюции единице, если временные аргументы совпадают. В этом случае решение уравнения движения для оператора эволюции дает простой результат:

$$U(t', t) = T \exp\left\{\int_t^{t'} dt_1 (1 - \wp_q(t_1))iL(t_1)\right\}. \quad (4.23)$$

В этом выражении интеграл понимается как сумма операторов, взятых в разные моменты времени, а экспонента — как соответствующий степенной ряд. Поскольку предполагается, что операторы, взятые в разные моменты времени, могут не коммутировать между собой, то необходимо дополнительно задать порядок следования операторов. Для этих целей используется символ T , обозначающий временное упорядочение операторов,

при котором временной аргумент операторов возрастает справа налево.

Используя обобщенный оператор эволюции (4.23), запишем решение уравнения (4.22)

$$\begin{aligned} \rho(t) - \rho_q(t) = \\ = - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} U(t + t_1, t) (1 - \wp_q(t + t_1)) iL(t + t_1) \rho_q(t + t_1). \end{aligned}$$

Наконец, для того, чтобы получить замкнутое уравнение движения для квазиравновесного статистического оператора $\rho_q(t)$, подставим последний результат в уравнение (4.20). В результате получаем искомое основное кинетическое уравнение, содержащее только квазиравновесный статистический оператор:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_q(t)}{\partial t} = - \wp_q(t) iL(t) \rho_q(t) + \wp_q(t) iL(t) \times \\ \times \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} U(t + t_1, t) (1 - \wp_q(t + t_1)) iL(t + t_1) \rho_q(t + t_1). \end{aligned} \quad (4.24)$$

Прежде чем завершить раздел, посвященный выводу основного кинетического уравнения для квазиравновесного распределения, необходимо наметить хотя бы некоторые пути использования результата (4.24).

Конечно, это уравнение можно попытаться интегрировать, но сразу видно, что за исключением самых простых случаев эти попытки обречены на неудачу. Значительно проще записать систему обобщенных кинетических уравнений для базисных динамических переменных и затем эту систему решить. По крайней мере, для стационарного случая такая программа не представляется слишком сложной.

В следующем разделе мы продемонстрируем применение методики основного кинетического уравнения для нахождения электропроводности неравновесной системы.

4.4 Использование основного кинетического уравнения для вычисления кинетических коэффициентов

Рассмотрим вывод уравнения баланса импульса неравновесных электронов, основанный на использовании интегродифференциального уравнения (4.24) для $\rho_q(t)$.

Пусть имеется система неравновесных электронов проводимости, которая может быть описана обратной температурой кинетических степеней свободы электронов β_k , неравновесным химическим потенциалом ζ и дрейфовой скоростью $\vec{V}$.

Для упрощения задачи будем считать, что неравновесная температура электронной системы и неравновесный химический потенциал уже известны и требуется найти только дрейфовую скорость. Такая ситуация может возникнуть, когда неравновесное состояние системы создается одним полем, а требуется найти отклик на другое слабое измерительное поле.

Впрочем, последнее условие не является принципиальным. Можно рассмотреть и полную постановку задачи, когда, например, приложенное к системе сильное электрическое поле приводит и к разогреву электронной системы, и к появлению отличных от нуля компонент дрейфового импульса. В этом случае пришлось бы записать три уравнения баланса— энергии, импульса и числа частиц.

Для получения уравнения баланса импульса электронной системы умножим левую и правую части уравнения (4.24) на P^α , компоненту оператора импульса, и вычислим шпур от левой и правой частей полученного уравнения. Выполняя эти преобразования, имеем

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle P^\alpha \rho_q(t) \rangle = & -\text{SP} \{ P^\alpha \wp_q iL \rho_q \} + \\ & + \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \text{SP} \{ P^\alpha \wp_q iL e^{(1-\wp_q) iL t_1} [1 - \wp_q] iL \rho_q \}. \end{aligned} \quad (4.25)$$

При выводе этого уравнения мы предположили, что гамильтониан системы не зависит от времени и неравновесное состояние системы является стационарным. В этом случае квазиравновесное распределение также не будет зависеть от времени, и в правой части уравнения мы этот факт уже учли.

Кроме того, если гамильтониан системы от времени не зависит (приложенное электрическое поле, которое вызывает дрейф электронов, является постоянным), то оператор эволюции существенно упрощается:

$$U(t + t_1, t) = T \exp \left\{ \int_t^{t+t_1} dt_1 (1 - \wp_q(t_1)) iL(t_1) \right\} = e^{(1-\wp_q) iL t_1}.$$

Уравнение (4.25) является искомым уравнением баланса импульса неравновесной системы электронов, но это уравнение записано в общей форме и для конкретных приложений нуждается в некотором уточнении.

Во-первых, будем считать, что гамильтониан системы H может быть записан в виде

$$H = H_e + H_p + H_{ep} + H_F; \quad H_0 = H_e + H_p,$$

где H_e , H_p – гамильтонианы невзаимодействующих электронной и фононной подсистем кристалла; H_{ep} – гамильтониан взаимодействия электронов с фононами; H_F – гамильтониан взаимодействия электронов с постоянным однородным электрическим полем. Явный вид этих гамильтонианов уже обсуждался в главах 2–3, и здесь нет большой необходимости возвращаться к этому снова.

Во-вторых, оператор энтропии системы запишем в виде

$$S = \phi + \beta_k H_e + \beta H_p - \beta_k P^\alpha V^\alpha - \beta \zeta n,$$

где n – оператор числа частиц, ϕ – функционал Масье-Планка, который определяется из условия

$$\text{SP}\{\rho_q\} = \text{SP}\{e^{-S}\} = 1.$$

Или

$$\phi = \ln \text{SP} \{ e^{-(\beta_k H_e + \beta H_p - \beta_k P^\alpha V^\alpha - \beta \zeta n)} \}.$$

Вернемся к уравнению баланса импульса (4.25) и постараемся существенно упростить его отдельные члены.

Выражение, стоящее в левой части уравнения, просто равно нулю, поскольку мы рассматриваем стационарные условия и статистический оператор ρ_q от времени не зависит.

Рассмотрим внеинтегральный член, стоящий в правой части уравнения (4.25). Пользуясь определением проекционного оператора Робертсона (4.19), получаем

$$-\text{SP}\{P^\alpha \wp_q iL\rho_q\} = -\sum_n \text{SP}\{P^\alpha \frac{\delta\rho_q}{\delta\langle P_n\rangle}\} \text{SP}\{P_n iL\rho_q\}. \quad (4.26)$$

Здесь суммирование производится по всему набору базисных операторов, входящих в определение оператора энтропии (кроме V^α , в нашем случае это еще операторы H_e и n).

В силу свойств симметрии корреляционных функций, отличный от нуля вклад в сумму в выражении (4.26) даст только тот член, в котором в качестве базисного оператора взят оператор P^α , термодинамически сопряженный дрейфовой скорости V^α .

Действительно, в соответствии с результатами, полученными в главе 2 [см. формулы (2.45), (2.59)],

$$\frac{\delta\rho_q}{\delta\langle P_n\rangle} = \frac{\delta\rho_q}{\delta\langle F_m\rangle} \frac{\delta F_m}{\delta\langle P_n\rangle} = \sum_m \int_0^1 d\tau \rho_q^\tau \Delta P_m \rho_q^{1-\tau} \frac{1}{(P_m, P_n)}, \quad (4.27)$$

где значок δ , как и ранее, означает функциональную производную, а $\Delta P_m = P_m - \text{SP}\{P_m \rho_q\}$.

Подставляя этот результат в выражение (4.26) и производя сокращение одинаковых членов в числителе и знаменателе, получаем

$$-\text{SP}\{P^\alpha \wp_q iL\rho_q\} = -\text{SP}\{P^\alpha iL\rho_q\} = \text{SP}\{\dot{P}^\alpha \rho_q\}, \quad (4.28)$$

где

$$\dot{P}^\alpha = \frac{1}{i\hbar} [P^\alpha, H_0 + H_{ep} + H_F].$$

Оператор P^α коммутирует с гамильтонианом H_0 . Далее, поскольку по построению статистический оператор ρ_q не содержит взаимодействие, то $\text{SP}\{[P^\alpha, H_{ep}]\rho_q\} = 0$, так как гамильтониан H_{ep} не имеет диагональных матричных элементов. Таким образом, единственным отличным от нуля будет вклад от коммутатора операторов P^α и H_F . Учитывая явный вид оператора $H_F = -e \sum_i X_i^\beta E^\beta$, где X_i^β — координата i -го электрона, а суммирование проводится по всем электронам, окончательно получаем

$$-\text{SP}\{P^\alpha \wp_q iL\rho_q\} = enE^\alpha. \quad (4.29)$$

Рассмотрим теперь интегральный член в правой части уравнения (4.25). Поскольку по своему смыслу интегральный член описывает столкновения электронов с рассеивателями и соответствует на языке кинетического уравнения интегралу столкновений, то, используя обычное для кинетической теории приближение, согласно которому влиянием электрического поля на процессы столкновения можно пренебречь, мы опустим слагаемое H_F в гамильтониане системы при рассмотрении интеграла столкновений.

Рассмотрим вначале выражение, стоящее под знаком интеграла в формуле (4.25). Выполняя проектирование с помощью оператора проектирования $\wp_q$, стоящего первым в фигурной скобке, получаем

$$\begin{aligned} & \text{SP}\{P^\alpha \wp_q iL e^{(1-\wp_q) iL t_1} [1 - \wp_q] iL \rho_q\} = \\ & = \text{SP}\{P^\alpha \frac{\delta \rho_q}{\delta \langle P^\beta \rangle}\} \text{SP}\{P^\beta iL e^{(1-\wp_q) iL t_1} [1 - \wp_q] iL \rho_q\}. \end{aligned}$$

Учитывая, что

$$\text{SP}\{P^\alpha \frac{\delta \rho_q}{\delta \langle P^\beta \rangle}\} = \delta_{\alpha\beta},$$

и обозначая интегральный член в правой части (4.25) буквой I , получаем

$$I = \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \text{SP}\{P^\beta iL e^{(1-\wp_q) iL t_1} [1 - \wp_q] iL \rho_q\}. \quad (4.30)$$

Для выполнения дальнейших преобразований заметим, что уравнение баланса импульса имеет простой смысл: сила, действующая на электроны проводимости со стороны внешнего электрического поля, равна скорости изменения импульса электронов за счет их столкновения с рассеивателями. По этой причине интеграл столкновения в выражении (4.25) должен быть линеаризован по дрейфовой скорости V^α .

Для выполнения линеаризации необходимо воспользоваться разложением квазиравновесного статистического оператора. Используя разложение (2.59), для нашего случая имеем

$$\rho_q = \rho_q^0 + \int_0^1 d\tau \rho_q^0{}^\tau \beta_k V^\beta P^\beta \rho_q^0{}^{1-\tau}.$$

Подставляя этот результат в интеграл столкновений (4.30), получаем

$$I = \beta_k \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 d\tau \times \\ \times \text{SP} \{ P^\alpha iL e^{(1-\wp_q) iL t_1} [1 - \wp_q] iL P^\beta(\tau) \rho_q^0 \} V^\beta. \quad (4.31)$$

В этом выражении $P^\beta(\tau) = \rho_q^{0\tau} P^\beta \rho_q^{01-\tau}$.

Для дальнейшего преобразования выражения (4.31) удобно перейти к другому представлению, заменив проекционный оператор Робертсона более удобным проекционным оператором, являющимся обобщением проекционного оператора Мори на случай неравновесных систем.

Рассмотрим корреляционную функцию

$$\int_0^1 d\tau \text{SP} \{ B \wp_q (CA(\tau)) \}.$$

В этом выражении A , B и C – некоторые произвольные операторы, смысл обозначения $A(\tau)$ определен выше.

Выполняя проектирование с помощью оператора Робертсона (4.19) и учитывая соотношение (4.27), рассматриваемую корреляционную функцию можно записать в виде

$$\int_0^1 d\tau \text{SP} \{ B \wp_q (CA(\tau)) \} = \sum_{n m} \int_0^1 d\tau \text{SP} \{ B \rho_q^\tau \Delta P_n \rho_q^{1-\tau} \} \times \\ \times \frac{1}{(P_n, P_m)} \int_0^1 d\tau \text{SP} \{ P_m CA(\tau) \rho_q \} = \int_0^1 d\tau \text{SP} \{ B \mathcal{P}_\tau CA(\tau) \rho_q \}. \quad (4.32)$$

В выражении (4.32) мы ввели новый проекционный оператор $\mathcal{P}_\tau$, определяемый соотношением

$$\mathcal{P}_\tau CA(\tau) = \sum_{n m} P_n(\tau) \frac{1}{(P_n, P_m)} (P_m C, A). \quad (4.33)$$

Формула (4.32) позволяет убедиться в том, что в корреляционных функциях рассматриваемого вида проекционный оператор Робертсона $\wp_q$ можно заменить проекционным оператором

$\mathcal{P}_\tau$, являющимся обобщением оператора проектирования Мори на случай неравновесных систем. Этим мы и воспользуемся в дальнейшем для преобразования интеграла столкновений.

Выполним интегрирование в выражении (4.31) по времени t_1 . В результате получается представление интеграла столкновений в виде корреляционной функции от резольвенты:

$$I = -\beta_k \int_0^1 d\tau \text{SP} \left\{ \dot{P}^\alpha \frac{1}{\varepsilon + (1 - \wp_q) iL} (1 - \wp_q) iLP^\beta(\tau) \rho_q \right\} V^\beta \quad (4.34)$$

Рассмотрим оператор

$$M(\tau) \rho_q = \frac{1}{\varepsilon + (1 - \wp_q) iL} (1 - \wp_q) iLP^\beta(\tau) \rho_q,$$

входящий в выражение под знаком шпура в формуле (4.34). Можно проверить, что для этого оператора выполняется тождество

$$(\varepsilon + iL) M(\tau) \rho_q = \wp_q iLM(\tau) \rho_q + (1 - \wp_q) iLP^\beta(\tau) \rho_q. \quad (4.35)$$

Если учесть соотношение (4.32), то можно легко доказать следующие два равенства:

$$\begin{aligned} \int_0^1 \text{SP} \{ B(\wp_q iLM(\tau) \rho_q) \} &= \int_0^1 \text{SP} \{ B(\mathcal{P}_\tau iLM(\tau) \rho_q) \}; \\ \int_0^1 \text{SP} \{ B(\wp_q iLP^\beta(\tau) \rho_q) \} &= \int_0^1 \text{SP} \{ B(\mathcal{P}_\tau iLP^\beta(\tau) \rho_q) \}. \end{aligned}$$

Отсюда, в силу произвольности оператора B , тождество (4.35) можно переписать, заменив проекционный оператор Робертсона $\wp_q$ новым проекционным оператором $\mathcal{P}_\tau$:

$$(\varepsilon + iL) M(\tau) \rho_q = \mathcal{P}_\tau iL M(\tau) \rho_q + (1 - \mathcal{P}_\tau) iLP^\beta(\tau) \rho_q.$$

Последнее выражение можно записать в другой форме, если перенести в левую часть первый член правой части, и разрешить полученное уравнение относительно оператора $M(\tau) \rho_q$. В итоге получаем

$$M(\tau) \rho_q = \frac{1}{\varepsilon + (1 - \mathcal{P}_\tau) iL} (1 - \mathcal{P}_\tau) iLP^\beta(\tau) \rho_q. \quad (4.36)$$

Последнее равенство справедливо лишь в том случае, если оператор $M(\tau)\rho_q$ находится под знаком шпура в корреляционных функциях- см. формулу (4.32).

Учитывая исходное определение оператора $M(\tau)\rho_q$, подставим полученный результат (4.36) в интеграл столкновений, записанный в форме (4.34). В результате получаем выражение, очень напоминающее по структуре выражение для функции памяти (2.129):

$$I = -\beta_k(\dot{P}^\alpha \frac{1}{\varepsilon + (1 - \mathcal{P}_\tau)iL} (1 - \mathcal{P}_\tau)iL, P^\beta)V^\beta. \quad (4.37)$$

В этом выражении, как и ранее, использовано определение “скалярного” произведения операторов A и B :

$$(A, B) = \int_0^1 d\tau \text{SP}\{A, \rho_q^\tau B \rho_q^{1-\tau}\}.$$

Для того чтобы продвинуться дальше, вспомним, что при нашем определении оператора Гамильтона и оператора энтропии оператор $P^\alpha(\tau)$ коммутирует с гамильтонианом H_0 , и если оператор Лиувилля $iL = iL_0 + iL_p$ разбить на две части, где iL_0 – оператор Лиувилля, соответствующий гамильтониану H_0 , а iL_p – гамильтониану H_{ep} , то выполняется равенство $iL_0 P^\beta(\tau)\rho_q = 0$, и в первом борновском приближении интеграл столкновений (4.37) можно записать в виде

$$I = -\beta_k \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 \text{SP}\{\dot{P}_{(p)}^\alpha e^{iL_0 t_1} iL_p P^\beta(\tau)\rho_q\}. \quad (4.38)$$

В выражении (4.38) уже набран второй порядок по взаимодействию H_{ep} и поэтому операторы проектирования опущены (учет их приводит к необходимости удерживать члены четвертых и еще более высоких степеней по гамильтониану электрон-фононного взаимодействия).

Вернемся вновь к уравнению баланса импульса (4.25) и установим связь величины I в выражении (4.38) с феноменологическими характеристиками.

Исходя из феноменологических соотношений, уравнение баланса импульса в стационарном случае может быть записано в виде

$$enE^\alpha = \frac{\langle P^\alpha \rangle}{\tau}; \quad \langle P^\alpha \rangle = nmV^\alpha.$$

В этом выражении τ – время релаксации импульса неравновесных электронов. Учитывая соотношения (4.25), (4.38) и (4.29), а также записанное выше определение времени релаксации τ , очевидно имеем

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{\beta_k}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \int_0^1 \text{SP} \{ \dot{P}_{(p)}^\alpha e^{iL_0 t_1} iL_p P^\beta(\tau) \rho_q \}. \quad (4.39)$$

Выражение (4.39) определяет время релаксации импульса неравновесных электронов. Покажем, что полученный выше результат совпадает с формулой (3.38), выведенной нами в главе 3.

Дальнейшие вычисления достаточно громоздки, и мы приведем лишь некоторые промежуточные результаты, а читателю предлагается самостоятельно проделать необходимые преобразования.

Из определения зависимости оператора $P^\beta(\tau) = \rho_q^\tau P^\beta \rho_q^{-\tau}$ от времени τ следует, что для нашего случая, когда $[P^\beta, \rho_q] = 0$, справедливо равенство $P^\beta(\tau) = P^\beta$, и интегрирование по τ в выражении (4.39) дает просто единицу. Тогда, записывая член $iL_p P^\beta \rho_q$ в явном виде, вместо (4.39) получаем

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{\beta_k}{nm} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \text{SP} \{ \dot{P}_{(p)}^\alpha e^{iL_0 t_1} \frac{1}{i\hbar} (P^\beta \rho_q H_{ep} \rho_q^{-1} - H_{ep} P^\beta) \rho_q \}. \quad (4.40)$$

Перейдем в этом выражении к представлению вторичного квантования по электронным переменным. Пользуясь результатами, приведенными в главе 3, получаем

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau} = & -\frac{\beta_k}{nm i \hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_{\substack{\nu' \nu \kappa \\ \mu' \mu}} \{ \langle \dot{P}_{(p)\nu' \nu}^{\alpha}(-t_1) P_{\kappa}^{\beta} H_{ep\mu' \mu}(i\hbar\beta) \rangle_p \times \\
& \times \langle a_{\nu'}^{+}(-t_1) a_{\nu}(-t_1) a_{\kappa}^{+} a_{\mu}^{+}(i\hbar\beta) a_{\mu}(i\hbar\beta) \rangle - \\
& - \langle \dot{P}_{(p)\nu' \nu}^{\alpha}(-t_1) H_{ep\mu' \mu} P_{\kappa}^{\beta} \rangle_p \langle a_{\nu'}^{+}(-t_1) a_{\nu}(-t_1) a_{\mu'}^{+} a_{\mu} a_{\kappa}^{+} a_{\kappa} \rangle \}.
\end{aligned} \tag{4.41}$$

В выражении (4.41) мы не выделили спиновые квантовые числа у операторов и надеемся, что это не приведет к недоразумениям, поскольку все матричные элементы, входящие в формулу (4.41), диагональны по спиновым переменным. Таким образом, каждый из индексов суммирования в формуле означает суммирование по орбитальным и спиновым квантовым числам.

В качестве системы собственных функций при переходе к представлению вторичного квантования выбраны, как обычно, плоские волны. Угловые скобки означают среднее по электронным состояниям, угловые скобки $\langle \rangle_p$ – усреднение по состояниям рассеивателей.

Рассмотрим квантово- статистическое среднее по электронным переменным. Учитывая теорему Вика [18] и тот факт, что матричные элементы оператора электрон- фононного взаимодействия не имеют диагональных матричных элементов, получаем для первого среднего

$$\begin{aligned}
\langle a_{\nu'}^{+} a_{\nu} a_{\kappa}^{+} a_{\mu} a_{\mu'}^{+} a_{\mu} \rangle = & f_{\nu'} (1 - f_{\nu})^2 \delta_{\nu' \mu} \delta_{\nu \kappa} \delta_{\nu \mu'} - \\
& - f_{\nu'}^2 (1 - f_{\nu}) \delta_{\nu \mu'} \delta_{\nu' \mu} \delta_{\nu' \kappa}
\end{aligned}$$

и, аналогично, для второго –

$$\begin{aligned}
\langle a_{\nu'}^{+} a_{\nu} a_{\mu}^{+} a_{\mu} a_{\kappa}^{+} a_{\kappa} \rangle = & f_{\nu'} (1 - f_{\nu}) (1 - f_{\nu'}) \delta_{\nu' \kappa} \delta_{\nu \mu'} \delta_{\mu \kappa} - \\
& - f_{\nu'} f_{\nu} (1 - f_{\nu}) \delta_{\nu' \mu} \delta_{\nu \kappa} \delta_{\mu' \kappa}.
\end{aligned}$$

При выводе этих соотношений учтено, что неравновесная функция распределения электронов $f_{\nu} \delta_{\nu \nu'} = \langle a_{\nu}^{+} a_{\nu'} \rangle$. Усреднение

производится по квазинеравновесному распределению, в котором опущена дрейфовая скорость электронов (уравнение баланса импульса записано в линейном по дрейфовой скорости приближении).

Рассмотрим операторы рождения и уничтожения электронов, зависящие от времени. Используя определения гйзенберговской зависимости операторов a^+ и a от времени t и мнимого времени $i\hbar\beta$, получаем

$$a_{\nu'}^+(t+i\hbar\beta)a_{\nu}(t+i\hbar\beta) = a_{\nu'}^+a_{\nu} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{\nu'} - \epsilon_{\nu})t\right\} \exp\{-\beta_k(\epsilon_{\nu'} - \epsilon_{\nu})\}.$$

Аналогичные соотношения можно записать и для операторов рождения и уничтожения фононов:

$$b_q^+(t+i\hbar\beta) = b^+ \exp\{i\Omega_q t\} \exp\{-\beta\hbar\Omega_q\};$$

$$b_q(t+i\hbar\beta) = b \exp\{-i\Omega_q t\} \exp\{\beta\hbar\Omega_q\}.$$

Подставляя эти результаты в выражение (4.41), а также учитывая выражения для гамильтониана H_{ep} и оператора $\hat{P}_p^\alpha$ (см. главу 3), получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & \frac{1}{nm\hbar} \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\varepsilon t_1} \sum_{\substack{\nu' \nu \kappa \\ \mu' \mu q \lambda}} q^\alpha \{ |U_{\nu' \nu}^{q \lambda}|^2 [N_q e^{i\Omega_q t_1} \times \\ & \times (P_{\nu}^{\beta} f_{\nu}' (1 - f_{\nu}') - P_{\nu'}^{\beta} f_{\nu}' f_{\nu}) - (N_q + 1) e^{i\Omega_q t_1} \times \\ & \times (P_{\nu'}^{\beta} f_{\nu'}' (1 - f_{\nu}) - P_{\nu}^{\beta} f_{\nu}' f_{\nu'})] - |U_{\nu' \nu}^{-q \lambda}|^2 [(N_q + 1) e^{-i\Omega_q t_1} \times \\ & \times (P_{\nu}^{\beta} f_{\nu}' (1 - f_{\nu})) - P_{\nu'}^{\beta} f_{\nu'}' f_{\nu}) - \\ & - N_q e^{-i\Omega_q t_1} (P_{\nu'}^{\beta} f_{\nu'}' (1 - f_{\nu}) - P_{\nu}^{\beta} f_{\nu}' f_{\nu'})] \} e^{\frac{i}{\hbar}(\epsilon_{\nu'} - \epsilon_{\nu})t_1}. \quad (4.42) \end{aligned}$$

Сделаем во втором члене, пропорциональном $|U_{\nu' \nu}^{-q \lambda}|^2$, замену индексов суммирования $\nu \rightarrow \nu'$ $\nu \leftarrow \nu'$. Тогда, учитывая, что

$$|U_{\nu' \nu}^{q \lambda}|^2 = |U_{\nu \nu'}^{-q \lambda}|^2,$$

легко обнаружить, что квадратные скобки в выражении (4.42) являются одинаковыми, если сделать еще и замену переменной

интегрирования: $t_1 \rightarrow -t_1$. После такой замены интегрирование по времени в этом члене будет производиться в пределах от нуля до бесконечности. Наконец, объединяя два интеграла в пределах от $-\infty$ до 0 и от 0 до ∞ в один с пределами интегрирования от $-\infty$ до $+\infty$ и выполняя интегрирование по времени, находим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{nm} \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\substack{\nu' \nu \kappa \\ \mu' \mu q \lambda}} \hbar q^\alpha \{ |U_{\nu' \nu}^{q \lambda}|^2 \{ N_q + 1 \} (P_{\nu'}^\beta f_{\nu'}' (1 - f_\nu) - \\ - P_\nu^\beta f_{\nu'}' f_\nu) - N_q (P_\nu^\beta f_\nu' (1 - f_{\nu'}) - P_{\nu'}^\beta f_{\nu'}' f_\nu) \} \delta(\epsilon_{\nu'} - \epsilon_\nu + \hbar \Omega_q).$$

Если в последней формуле воспользоваться законом сохранения импульса в каждом элементарном акте рассеяния, согласно которому $P_{\nu'}^\alpha = P_\nu^\alpha + \hbar q^\alpha$, и учесть, что при интегрировании по углам обращаются в нуль все члены, содержащие нечетное число степеней векторов P^α , q^α , то мы сразу получаем уже известное выражение для обратного времени релаксации неравновесной системы (3.38).

Таким образом, мы показали, что использование основного кинетического уравнения для квазиравновесного распределения позволяет эффективно решать задачи, связанные с вычислением кинетических коэффициентов сильнонеравновесных систем, основываясь на квантово-статистическом подходе.

Заключение

Подведем некоторые итоги обсуждения теории кинетических явлений, развитой в главах 1 – 3.

1. Имеется два основных подхода построения квантово-статистической теории кинетических явлений, исходя из первых принципов.

Первый подход связан с использованием уравнения Лиувилля для статистического оператора (например, в методе Кубо) или модифицированного уравнения Лиувилля для некоторой усредненной части статистического оператора в методе НСО.

Полученные таким образом формальные выражения для кинетических коэффициентов требуют дальнейшего анализа, и в частности, для их правильного вычисления необходимо использовать методику проекционных операторов, позволяющую построить правильные негамильтоновы уравнения движения для операторов физических величин.

Важно подчеркнуть, что, хотя НСО получается в результате некоторой операции проектирования полного статистического распределения, это проектирование еще не приводит к замене гамильтоновой динамики на другую, негамильтонову. Такая замена динамики производится позднее, уже непосредственно при вычислении корреляционных функций, и осуществляется заменой гайзенберговских уравнений движения на обобщенные уравнения Ланжевена (2.94) для базисных операторов динамических величин.

При втором подходе формулируется основное кинетическое уравнение для некоторой части статистического распределения. Это уравнение не является уравнением Лиувилля и описывает негамильтонову динамику квазиравновесного распределения. В этом легко можно убедиться, если обратить внимание

на интегральный член (4.37) основного кинетического уравнения (4.24). Как следует из выражения (4.37), эволюция динамических величин в основном кинетическом уравнении определяется не оператором эволюции Лиувилля $\exp\{iLt\}$, а оператором $\exp\{i(1 - \mathcal{P}_\tau)Lt\}$, который исключает из эволюции часть движения, соответствующую регулярному движению по фазовой траектории, оставляя лишь нерегулярную часть. Конечно, приведенная выше интерпретация относится к классическим системам. В квантовом случае следует отказаться только от наглядного понятия траектории, заменив его подходящим термином. Все остальное остается без изменения.

При использовании основного кинетического уравнения вычисление кинетических коэффициентов сводится просто к вычислению соответствующих шпуров в полной аналогии с методом кинетического уравнения для одночастичной функции распределения.

2. Последовательно продемонстрирована роль проекционных операторов в развитии кинетической теории, которая сводится к тому, что они позволяют построить уравнения движения для операторов динамических величин, имеющих вид феноменологических уравнений Ланжевена.

Важно подчеркнуть, что использование любых методов приближенного вычисления корреляционных функций (метода функций Грина, в частности) не позволяет получить правильный результат для кинетических коэффициентов, если не произвести замену гайзенберговских уравнений движения для операторов динамических величин на новые динамические уравнения, которые получаются при использовании операторов проектирования.

3. Приведены примеры рассмотрения кинетических коэффициентов для сильнонеравновесных систем на примере электропроводности горячих электронов. При этом показано, что метод кинетического уравнения, который использовался в учебном пособии [13], теория линейного отклика сильнонеравновесной системы, развитая в главе 3, и метод основного кинетического уравнения для квазиравновесного распределения, сформулированный в главе 4, дают совершенно одинаковые результаты для электропроводности в борновском приближении.

Литература

- [1] *Ольховский И.И.* Курс теоретической механики для физиков. М.:Наука, 1970.
- [2] *Лоскутов Ф.Ю., Михайлов А.С.* Введение в синергетику: Учеб. руководство. М.: Наука, 1990.
- [3] *Арнольд В.И.* Математические методы классической механики: Учеб. пособие для вузов. М.: Наука, 1989.
- [4] *Пригожин И.* От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985.
- [5] *Боголюбов Н.Н.* Избранные труды: В 3 т. Т. 2. Киев.: Наук. думка, 1970. С.99.
- [6] *Квасников И.А.* Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем. М.: Изд-во МГУ, 1987.
- [7] *Zwanzig R.* Ensemble Method in the theory of irreversibility. //J. chem. phys. 1960. Vol.3, №3. P. 1339.
- [8] *Mori H.* Transport, collective motion, and Brownian motion. //Progr. Theor. Phys. 1965. Vol.33, №3. P. 423.
- [9] *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.:Наука, 1971.
- [10] *Рёнке Г.* Неравновесная статистическая механика. М.:Мир, 1990.
- [11] *Гуров К.П.* Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978.

- [12] *Форстер Д.* Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М.: Атомиздат, 1980.
- [13] *Биккин Х.М.* Квантовая теория явлений переноса в твердых телах: Учеб. пособие. Екатеринбург: УрГУ, 1982.
- [14] *Метьюз Дж. Уокер Р.* Математические методы в физике. М.: Атомиздат 1972.
- [15] *Ахиезер А.И., Пелетминский С.В.* Методы статистической физики. М.: Наука, 1977.
- [16] *Конузэлл Э.* Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях. М.: Мир, 1970.
- [17] *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика: В 2 т. Т.2. М.:Мир, 1978. С.162.
- [18] *Тябликов С.В.* Методы квантовой теории магнетизма. М.: Наука, 1965.

Х. М. Биккин

МЕТОД ОПЕРАТОРОВ
ПРОЕКТИРОВАНИЯ
В НЕРАВНОВЕСНОЙ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ
МЕХАНИКЕ

Екатеринбург ♣ 1998

Халид Мирхасанович Биккин

**МЕТОД ОПЕРАТОРОВ ПРОЕКТИРОВАНИЯ
В НЕРАВНОВЕСНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ
МЕХАНИКЕ**

Учебное пособие

Редактор Т.А. Сасина
Технический редактор Э.А. Максимова

ЛР № 020257 от 22.11. 96г.

Подписано в печать 25. 10 98. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага для множительных аппаратов. Печать офсетная. Гарнитура
Times New Roman. Усл. печ. л. 7.56. Уч.-изд. л. 8.0.
Тираж 100 экз. Заказ .
Уральский государственный университет им. А.М. Горького.
Екатеринбург, пр. Ленина , 51.

Типолаборатория УрГУ. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.